



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

**Projektträger für Nukleare Festkörperforschung
und Nuklearchemie**

**Bericht über das
ARBEITSTREFFEN DER VERBÜNDE**

**Neutronenstreuung zur
Untersuchung kondensierter Materie**

und

**Neutronenstreuung und
komplementäre Methoden
in Chemie und Biologie**

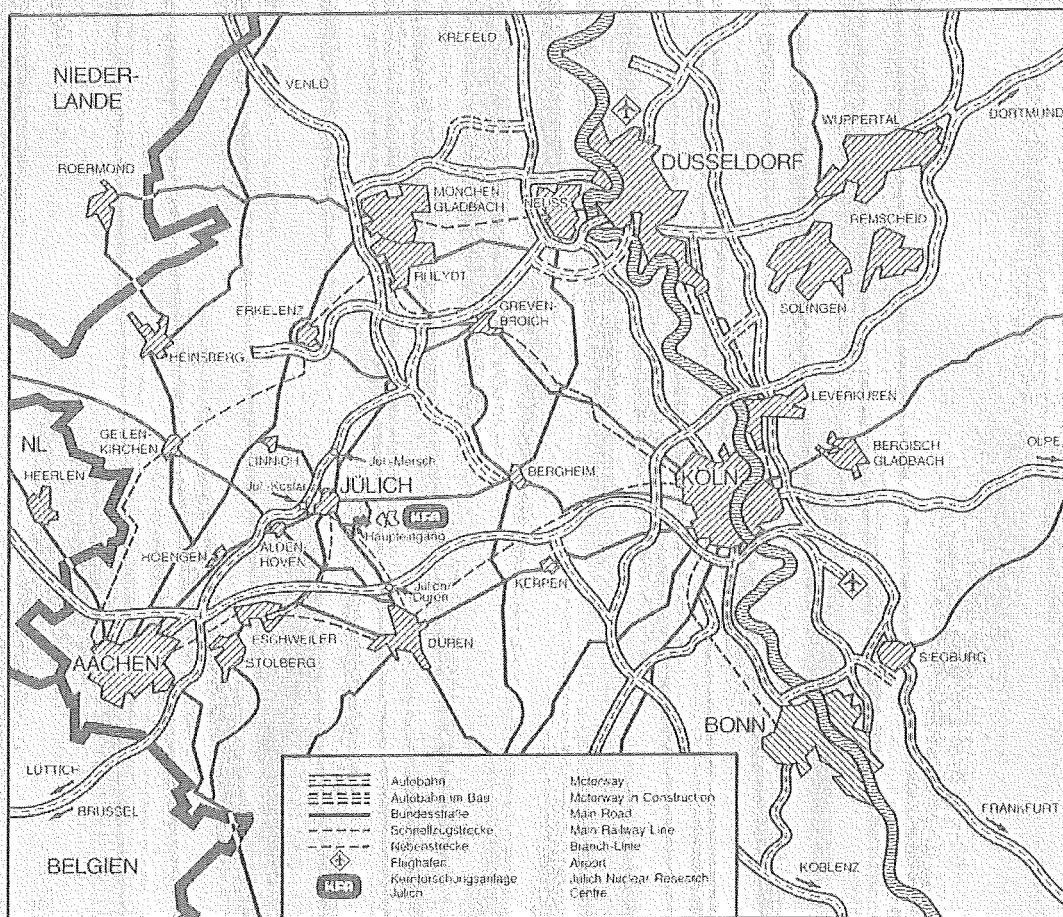
**in
Maria Laach vom 1. – 3. Oktober 1984**

**veranstaltet vom
Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich GmbH**

**und vom
Institut für Kristallographie der RWTH Aachen**

**JÜL-Spez-316
Juni 1985
ISSN 0343-7639**





Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 316

Projektträger für Nukleare Festkörperforschung und Nuklearchemie Jül-Spez-316

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Bericht über das
ARBEITSTREFFEN DER VERBÜNDE**

**Neutronenstreuung zur
Untersuchung kondensierter Materie**

und

**Neutronenstreuung und
komplementäre Methoden
in Chemie und Biologie**

in

Maria Laach vom 1. – 3. Oktober 1984

veranstaltet vom

Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich GmbH

und vom

Institut für Kristallographie der RWTH Aachen

VORWORT

Mit dem Treffen in Maria Laach in der Eifel wurde die Reihe der Verbundtreffen fortgesetzt, auf denen sich eine Gruppe von Wissenschaftlern trifft, die sich der Neutronenstreuung als Methode für ihre Forschungen bedienen: Festkörperphysiker, Kristallographen, Chemiker, Materialforscher und in zunehmendem Maße Biologen. Die thematische Heterogenität dieser Veranstaltung mag man als Nachteil ansehen; andererseits ist sie auch ein stimulierendes Element, indem Wissenschaftler aus sehr verschiedenen Bereichen durch eine gemeinsame Methode und durch gemeinsame Interpretationskonzepte zusammengeführt werden. Der vorliegende Band enthält nahezu vollständig die Vorträge und Poster dieser Veranstaltung. Der Band gibt damit einen nützlichen Überblick über die gegenwärtigen wissenschaftlichen Aktivitäten auf diesem Gebiet.

Die Statusberichte von Prof. F. Mezei, Dr. R. Wagner und Dr. K. Werner über Umbaumaßnahmen an den Reaktoren in Berlin, Geesthacht und Jülich wurden nicht abgedruckt. Optimierungsrechnungen für den Ausbau des Münchener Reaktors sind Thema des Beitrages von Dr. K. Böning. Großen Raum nahmen die Berichte über die Spallationsquelle SNQ in Jülich und über deren Instrumentierung durch Prof. H.H. Stiller, Prof. R. Scherm und Dr. B. Alefeld ein. Diese Beiträge sind in den Proceedings des SNQ-Workshops im September 1984 (JUL 1984) und der IAEA-Konferenz im Januar 1985 "Neutron Scattering in the 90th" ausführlich beschrieben und daher im vorliegenden Band nicht noch einmal abgedruckt. An die Gesamtdarstellung der SNQ, des weitaus größten und zukunftsweisenden Vorhabens auf diesem Gebiet, schloß sich eine ausführliche Diskussion an.

Die Veranstalter benutzen die Gelegenheit, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung aller Forschungsarbeiten zu danken. Den Autoren danken wir für die Bereitstellung ihrer Manuskripte.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
TEILNEHMERLISTE	2
ELASTISCHE NEUTRONENSTREUUNG	
Kritische Röntgen- und Neutronenstreuung an Oberflächen H. Wagner	6
Einfluß von Störungen auf Ordnungsprobleme und Umordnungsvorgänge in kristallisierter Materie H. Jagodzinski, H. Schulz, H. Boysen, F. Frey G. Lorenz, M. Marquardt, E. Rosshirt, J. Schneider, H. Schrader, U. Wildgruber, G. Eckold	10
Struktur expandierter Metalle R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, W. Gläser	16
Kleinwinkelstreuung an Nickel- Bereichsstrukturen W. Treimer, R. Seifert	31
Kristallfelder in Seltenen-Erd-Mischkristallen G. Knopp, K. Knorr, A.P. Murani	38
Ternäre Hydride des Platins W. Bronger	41
Lokale Defektstruktur von schnell diffundierendem Deuterium in Niob H. Dosch, J. Peisl	47
Nachweis der inkommensurablen Phase von AlPO_4 mit elastischer Neutronenstreuung H. Arnold, J. Bethke, G. Eckold, T. Hahn	53
GITTERDYNAMIK	
Rotationstunneln gekoppelter Gruppen A. Heidemann	56
Tunnelspektren und Festkörperpotentiale A. Hüller	59
Phasenumwandlungen in $\text{K}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{F}_3$ -Mischkristallen N. Lehner, H. Rauh, G. Eckold, W. Kullmann R. Geick, G. Heger	60
Gitterdynamik von Gerüststrukturen G. Eckold, T. Hahn, B.O. Hildmann	63
Intermediate Phase and Dynamical Properties of NiTi M. Müllner, H. Tietze, B. Renker	69

Untersuchungen der molekularen Dynamik von oligomeren Dimethylsiloxanen B. Alefeld, H.H. Grapengeter, R. Kosfeld M. Prager	72
Ein allgemeines Gitterdynamikprogramm zur Optimierung von Experimenten am Dreiachsenspektrometer UNIDAS G. Eckold, T. Hahn, H.J. Weber	75

DIFFUSION

Selbstdiffusion in einfachen flüssigen Metallen C. Morkel, W. Gläser	80
Elementarschritte der Ag^+ -Selbstdiffusion in $\alpha\text{-AgI}$ und $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ - Ein Vergleich aufgrund quasielastischer Neutronenstreuexperimente an großen Einkristallen K. Funke, A. Höch, R.E. Lechner, T. Ohachi J.P. Ewald	84
Diffusion und Tunneln von Wasserstoff in Tantal und Niob H. Wipf, A. Magerl, U. Potzel, J. Völkl K. Neumaier	90
Die Ausrichtung von anisotropen Mizellen und deren Relaxationsverhalten L. Herbst, H. Hoffmann, J. Kalus, U. Schmelzer H. Thurn	98

POLYMERE

Neutronenkleinwinkelstreuung an periodisch deformierten Polymeren A.R. Rennie, E.W. Fischer, B. Ewen R.C. Oberthür	104
Deuterium-markierte Polyurethan-Elastomere mit monodisperser Hartsegmentlängenverteilung für Neutronenstreuexperimente C.D. Eisenbach, C. Günter, U. Struth	107
Anisotropie von n-Alkanen in verstreckten Polymerschmelzen E. Sautter, W. Pechhold	111
Molekülkonformationen, Segregierung und Transesterifizierung in Polyethylenterephthalat D. Wiswe, J.W. Gilmer, H.G. Zachmann, K. Hahn J. Kugler, E.W. Fischer, W. Wu	119

BIOLOGIE

Nachweis von Konformationsänderungen der F ₁ ATPase aus <i>Micrococcus luteus</i> durch Untersuchung der Enzymkinetik und Neutronenkleinwinkelstreuung T. Nawroth, K. Dose, H. Conrad	126
Neutronendiffraktionsexperimente an teilweise deuteriertem Retinal in Bakteriorhodopsin F. Seiff, I. Wallat, P. Ermann, M.P. Heyn	131
Struktur- und Funktionsuntersuchungen am Ribosom mit Hilfe der Neutronenstreuung K.H. Nierhaus, H. Voss, R. May, V. Nowotny	135
Neutronenstreuung an Chromosomen K. Ibel	144
OH---O Wasserstoffbrückenbindungen in der Hydratation biologischer Makromoleküle: Bildung von kreisförmigen Mustern und Flip-Flop Dynamik W. Saenger, C. Betzel, V. Zabel, G.M. Brown B.E. Hingerty, B. Lesyng, S.A. Mason	149

METHODEN UND GERÄTE

Bericht über die Optimierungsrechnungen zum FRM-Kompaktkern K. Böning, W. Gläser, J. Meier, G. Rau A. Röhrmoser, L. Zhang	158
Stand der Realisierung einer UKN-Anlage am Hochflußreaktor Grenoble A. Steyerl, R. Gähler, K.A. Steinhauser	162
Das Vierkreisdiffraktometer P110 am Orphee-Reaktor, C.E.N. Saclay W. Reimers, H. Guth, P. Schweiss, E. Hellner S. Massing, G. Heger	167
Das Pulverdiffraktometer in Jülich mit ortsauflösendem Szintillationsdetektor W. Schäfer, E. Jansen, G. Will	171
Neutronenmessungen mit einem Flat-Cone Diffraktometer D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl	176
Arbeiten am österreichischen Dreiachsen-Spektrometer am Orphee-Reaktor P. Weinzierl	182
Überlegungen zu einem Kühlring für Neutronen H. Rauch, T. Chorherr, H. Weinfurter	186

Anwendung der spinabhängigen Neutronen- streuung in der Molekularbiologie H.B. Stuhmann	188
Experimente mit polarisierten Kernen bei sehr tiefen Temperaturen M. Steiner	199
Anwendung der Neutronenstreuung für Texturuntersuchungen S. Höfler, W. Schäfer, G. Will	206
Die Neutronenbeugungsanlage SV28 am FRJ2-DIDO in Jülich H. Bartl, F. Pfeiffer, K.H. Link, H. Weitzel	209
Eine neue Tieftemperatur-Vollkreiseulerwiege F. Elf, G. Will, B. Dujka, J. Chatzipetros	211
Pseudostatistische Flugzeitspektroskopie U. Freudenberg, R. Bongratz	214
"FOTOF"-Vorschlag für ein neues hochauflösendes Spektrometer R. Gähler, R. Golub	217
Das Rückstreu-Diffraktometer am FRM T. Faisst, K. Stierstadt	223
Interferometrische Untersuchung der Ausbreitung thermischer Neutronen im bewegten Medium U. Bonse, A. Rumpf	226

MAGNETISMUS

Nichtlineare Dynamik eindimensionaler Spinsysteme H.J. Mikeska	228
Neutronenstreuung an Isolatorspingläsern A. Wiedenmann, W. Gunsser	232
Magnetische Eigenschaften von intermetallischen Seltene-Erd-Al ₂ und Seltene-Erd-Pd ₃ - Verbindungen A. Leson, W. Schelp, W. Drewes, H.G. Purwins G. Eckold, W. Reichardt	234
Untersuchungen an Rb ₂ (Mn,Cr)Cl ₄ -Mischkristallen W. Kullmann, T. Grieb, K. Strobel, H. Rauh R. Geick, W. Treutmann, E. Naumann, G. Heger S. Higgins, R.A. Cowley, D. Paul	240

Neutronenstreuung in Kristallchemie, Mineralogie und Magnetismus H. Fuess, H. Erfany, W. Joswig, M. Körfer W. Lottermoser, R. Müller, B.P. Schweiss E. Stuckenschmidt	244
Kleinwinkel- und Rückstreuung an magnetisch geordneten Strukturen W. v.Hörsten, R. Anders, T. Faißt P. Kournettas, K. Stierstadt	250
Magnetische Ordnung im quasi-zweidimensionalen System VOCl A. Wiedenmann, W. Gunsser	257
Neutronenstreuung und magnetische Messungen an Tetrametaphosphaten K. Rohwer, A. Wiedenmann, W. Gunsser	259
Magnetische Eigenschaften synthetischer Olivine K. Wacker, W. Treutmann, E. Hellner W. Reimers, S. Hosoya	263
Struktur und magnetische Eigenschaften von Ti-Fe-S-Verbindungen D. Welz, P. Deppe, M. Rosenberg H. Sabrowsky, W. Schäfer	268
Antiferromagnetische Struktur von LaFeO_3 T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele	272

TEILNEHMERLISTE

Arnold, H.
Bartl, H.
Bell, H.G.
Betz, C.
Böning, K.
Bonse, U.
Boysen, H.
Brokmeier, H.G.
Bronger, W.
Brown, V.C.
Buchenau, U.
Büldt, G.
Dachs, H.
Decker, F.D.
Differt, K.
Drewes, W.
Dunn, U.B.
Eckold, G.
Eisenbach, C.D.
Elf, F.
Ewald, J.P.
Ewen, B.
Faißt, T.
Franzen, H.
Freudenberg, U.
Frey, F.
Frick, B.
Fuess, H.
Funke, K.
Gähler, R.
Geick, R.
Gilmer, J.
Gläser, W.
Golub, R.
Gompper, G.
Grapengeter, H.H.
Grimm, H.
Gunsser, W.
Haensel, R.
Hahn, T.
Hanke, W.
Heger, G.
Heidemann, A.
Heiroth, M.
Heitjans, P.
Herbst, L.
Heumann, H.
Hildmann, B.
Höck, A.
Höfler, S.
Hohlwein, D.
Hüller, A.

RWTH Aachen
Universität Frankfurt
KFA Jülich/PFR
Freie Universität Berlin
Technische Univ. München
Universität Dortmund
Universität München
Technische Univ. Clausthal
RWTH Aachen
SERC
KFA Jülich/IFF
Freie Univ. Berlin
HMI Berlin
KFA Jülich/PFR
Universität Stuttgart
Universität Münster
SERC
RWTH Aachen
Universität Karlsruhe
Universität Bonn
Universität Hannover
MPI Mainz
Universität München
Iowa State University
Technische Univ. München
Universität München
KFA Jülich/IFF
Universität Frankfurt
Universität Hannover
Technische Univ. München
Universität Würzburg
Universität Hamburg
Technische Univ. München
Technische Univ. München
Universität München
Universität Hamburg
KFA Jülich/IFF
Universität Hamburg
Universität Kiel
RWTH Aachen
MPI Stuttgart
KFK Karlsruhe
ILL Grenoble
KFA Jülich/IFF
Universität Marburg
Universität Bayreuth
MPI München
RWTH Aachen
Universität Göttingen
Universität Bonn
Universität Tübingen
Universität Erlangen

Ibel, K.
Jagodzinski, H.
Jordan, J.
Kalus, J.
Kalvius, G.M.
Kammermeier, H.
Kampmann,
Knorr, K.
Knorr, K.
Körfer, M.J.
Kosfeld, R.
Krebs, K.
Leson, A.
Link, K.H.
Loewenhaupt, M.
Loidl, A.
Lottermoser, W.
Mayer-Kuckuk,
Mezei, F.
Michaelson, C.
Mikeska, H.J.
Mischel, M.
Morkel, C.
Müller, P.
Müller, R.
Müllner, M.
Nawroth, T.
Nierhaus, K.
Nowotny, V.
Pabst, R.
Parlinski, K.
Peisl, J.
Peterlin-Neumeier, T.
Pfeiffer, F.
Prandl, W.
Press, W.
Rauch, H.
Rauh, H.
Rennie, A.R.
Richter, D.
Rohwer, K.
Rosenberg, M.
Rumpf, A.
Rupperberg, H.
Sabrowski, H.
Sackmann, E.
Saenger, W.
Sautter, E.
Schäfer, W.
Schelten, J.
Scherm, R.
Schilling, W.
Schmatz, W.
Schwahn, D.
Schweika, W.

Universität Osnabrück
Universität München
Universität Bayreuth
Universität Bayreuth
Technische Univ. München
Universität München
GKSS Gesthacht
Universität Mainz
Universität Tübingen
Universität Frankfurt
Universität Duisburg
Universität Göttingen
Universität Münster
TH Darmstadt
KFA Jülich/IFF
Universität Mainz
Universität Frankfurt
Universität Bonn
HMI Berlin
Universität Göttingen
Universität Hannover
Freie Univ. Berlin
Technische Univ. München
RWTH Aachen
ILL Grenoble/Univ. Frankfurt
Universität Frankfurt
Universität Mainz
MPI Berlin
MPI Berlin
Universität Mainz
KFA Jülich/IFF
Universität München
Technische Univ. München
TH Darmstadt
Universität Tübingen
ILL Grenoble
Universität Wien
Universität Würzburg
Universität Mainz
KFA Jülich/IFF
Universität Hamburg
Universität Bochum
Universität Dortmund
ILL Grenoble
Universität Bochum
Technische Univ. München
Freie Univ. Berlin
Universität Ulm
Universität Bonn
KFA Jülich/SNQ
PTB Braunschweig
KFA Jülich/IFF
KFK Karlsruhe
KFA Jülich/IFF
KFA Jülich/IFF

Seeger, R.
Seifert, R.
Seiff, F.
Simon, A.
Springer, T.
Steichele, E.
Steiner, M.
Steyerl, A.
Stiller, H.H.
Struth, U.
Stuckenschmidt, E.
Treimer, W.
Treutmann, W.
Trost, W.
Uhlhorn,
V. Hoersten, W.
Voll, G.
Wagner, H.
Wagner, R.
Weinzierl, P.
Weitzel, H.
Welz, D.
Werner, K.
Wiedenmann, A.
Will, G.
Winter, R.
Wipf, H.
Wroblewski, T.
Zabel, V.
Zachmann, H.G.
Zinn, W.

KFA Jülich/PFR
Technische Univ. Berlin
Freie Univ. Berlin
MPI Stuttgart
KFA Jülich/IFF
Technische Univ. München
HMI Berlin
Technische Univ. München
KFA Jülich/SNQ
Universität Mainz
Universität Frankfurt
Universität Berlin
Universität Marburg
Universität Stuttgart
BMFT
Universität München
Universität Erlangen
Universität München
GKSS Geesthacht
Universität Wien
TH Darmstadt
Universität Bochum
KFA Jülich/IFF
Univ. Hamburg/CEN Grenoble
Universität Bonn
Universität Marburg
TH Darmstadt
ILL, Grenoble/Univ. Dortmund
Freie Univ. Berlin
Universität Hamburg
KFA Jülich/IFF

ELASTISCHE NEUTRONENSTREUUNG

Kritische Röntgen- und Neutronenstreuung an Oberflächen *

H. Wagner

Sektion Physik der Universität München

Was geschieht an der Oberfläche einer Substanz, wenn diese eine Phasenumwandlung durchläuft? Sowohl die praktischen als auch die fundamentalen Aspekte dieser Frage sind leicht einzusehen. Jeder reale Körper ist durch eine Oberfläche begrenzt, an der die atomaren Wechselwirkungen, schon aus geometrischen Gründen, gegenüber dem Inneren (bulk) abgeändert sind: das System ist inhomogen, die Translationssymmetrie ist gebrochen. Der Einfluß der veränderten Kopplungen erstreckt sich über eine Schicht der Dicke ξ . Um finite-size Effekte zu eliminieren betrachtet man halbbeschränkte Systeme; dann kann in der Umgebung von T_c die Korrelationslänge unbegrenzt anwachsen. Für die Schicht, in der das kritische Verhalten von dem des bulk abweicht, wird aber dann der Dimensionsbegriff unscharf. Das Studium kritischer Oberflächenphänomene kann daher neue Einsichten über den Einfluß der Dimension und der Symmetrien auf Phasenumwandlungen vermitteln.

In den letzten Jahren hat sich die Theorie auf diesem Gebiet rasch entwickelt [1,2] und zu einem Stau von Vorhersagen über Zahlenwerte von Oberflächenexponenten und über universelle Skalengesetze geführt, die auf experimentelle Tests warten. Die zugrundeliegenden Modelle haben sich bei kritischen bulk-Phänomenen gut bewährt; inwieweit sie auch die Universalitätsklassen der Oberflächeneffekte zutreffend beschreiben, muß jedoch dringend geprüft werden.

Mit etablierten Methoden wie z.B. LEED, SPLEED, kann man zwar die Fernordnung in den obersten Atomlagen, d.h. den lokalen Ordnungsparameter (OP) messen [3]; wegen der starken Vielfachstreuung, die einerseits diese Techniken oberflächenempfindlich macht, ist es andererseits aber sehr schwierig, genaue Informationen über kritische Korrelationen zu gewinnen.

* Arbeitsbericht über das Forschungsvorhaben "Kritische Oberflächenstreuung".
Bearbeiter: S. Dietrich, G. Gompper, H. Wagner. Vorgetragen beim Verbundtreffen "Neutronenstreuung", Maria-Laach, 1.-3. Oktober 1984.

Die Wechselwirkung von Neutronen (N) und Röntgenstrahlen (X) mit kondensierter Materie ist schwach. Die konventionellen N- und X-Streumethoden sind daher zur Erforschung der Oberfläche ungeeignet. Als Maß für die Stärke der Vielfachstreuung dient der Brechungsindex n ; man findet für $\delta \equiv 1-n^2 = 10^{-5}$ bis 10^{-3} , als typische Werte sowohl für N wie für X. Da in der Regel δ positiv ist, beobachtet man bei streifend einfallender Strahlung Totalreflexion, wenn man α_i (vergl. Fig. 1) kleiner als $\alpha_c(k_i) \approx [1-n^2(k_i)]^{1/2}$ wählt. In diesem Fall wird die Amplitude der eindringenden Welle ("Standwelle") exponentiell gedämpft.

Inhomogenitäten in der Elektronen- oder Kerndichte, die durch OP-Fluktuationen verursacht werden, streuen die Standwelle und erzeugen eine auslaufende, diffuse Streuintensität in Richtung \underline{k}_f , zusätzlich zur reflektierten Strahlung. Da die Streuung der Standwelle aus einer Schicht mit der Dicke der Eindringtiefe (typisch 50 Å (X) - 100 Å (N)) stammt, ergibt sich die Möglichkeit, kritische Oberflächeneffekte auch mittels Röntgen- und Neutronenstreuung zu untersuchen, wenn man unter Bedingungen der Totalreflexion beobachtet.

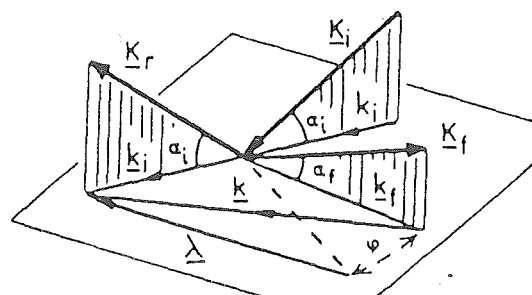


Fig. 1 Streugeometrie. Der Vektor $\underline{\lambda}$ (parallel zur Oberfläche) charakterisiert die Überstruktur in einer binären Legierung.

Der Streuquerschnitt für diese Methode wurde in Refs. [4,5] hergeleitet und ausführlich diskutiert. Es stellte sich heraus, daß binäre Legierungen mit Ordnungs-Unordnungsumwandlungen und Antiferromagnete die geeignetsten Substanzen für die Beobachtung der kritischen Oberflächenstreuung darstellen. Die Ergebnisse werden hier am Beispiel der elastischen Streuung an einer binären Legierung kurz referiert.

Die Substanz fülle den Halbraum $z \geq 0$. Der Streuquerschnitt hat die Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |M|^2 \Gamma(\underline{k}, \kappa), \quad (1)$$

mit

$$\Gamma = \sum_{m,n} \langle S_m S_n \rangle \exp \left[i \underline{k} \cdot (\underline{r}_m - \underline{r}_n) + i(\kappa z_m - \kappa z_n) \right] \quad (2)$$

Dabei ist $\langle S_m S_n \rangle$ die Korrelationsfunktion für die Besetzungszahlen, mit $S_m = +1(-1)$, wenn sich ein Atom A(B) auf dem Gitterplatz $\underline{R}_m = (\underline{r}_m, z_m)$ befindet; $\hbar \underline{k} = \hbar(\underline{k}_i - \underline{k}_f)$ bezeichnet den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche. N- und X-Streuung unterscheiden sich im wesentlichen nur im Vorfaktor M, der Transmissionskoeffizienten, atomare Form- und Debye-Waller-Faktoren enthält. Im Vergleich

zur bulk-Streuung ist in (2) die z-Komponente des Impulsübertrags durch die Größe κ ersetzt,

$$\kappa = K [\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c]^{1/2} + K [\sin^2 \alpha_f - \sin^2 \alpha_c]^{1/2} . \quad (3)$$

mit $K = |K_i| = |K_f|$. Wenn α_i oder α_f oder beide kleiner als $\alpha_c(K)$ gewählt werden, dann ist κ komplex, mit $\text{Im} \kappa > 0$. In diesem Fall beschränkt die exponentielle Dämpfung in z-Richtung die Gittersumme in (2) auf eine Schicht der Dicke $(\text{Im} \kappa)^{-1}$.

Das kritische Verhalten der Korrelationsfunktion in (2) ist aus der Theorie bekannt [1a]. Allgemein gilt: $\langle S_m S_n \rangle = G(\underline{r}_m - \underline{r}_n, z_m, z_n) + \langle S_m \rangle \langle S_n \rangle$. Für Temperaturen $T < T_c$ ist $\langle S_m \rangle \neq 0$ und lieferte Oberstrukturreflexe. Die Bragg-Intensität bei $\text{Im} \kappa > 0$ ergibt sich ähnlich zum bulk-Fall

$$\bar{I} \sim \delta(\underline{p} - \underline{\lambda}) |\tau|^{2\beta_1}, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c} \rightarrow 0- , \quad (4)$$

mit dem Oberflächenexponenten $\beta_1 \approx 0.8$.

Die Fluktuationen des lokalen OP in der Oberflächenschicht erzeugen eine diffuse Intensität in der Umgebung der Oberstruktur-Braggposition,

$$\tilde{\Gamma}_p \sim 1 - D_1 \left| \frac{p}{\kappa} \right|^{\eta_{||}} , \quad \tau = 0 , \quad p = |\underline{k} - \underline{\lambda}| \rightarrow 0 \quad (5)$$

und

$$\tilde{\Gamma}_\tau \sim 1 - D_2 \tau^{-\gamma_{11}} , \quad p = 0 , \quad \tau \rightarrow 0+ \quad (6)$$

mit Exponenten $\gamma_{11} \approx -0.3$ und $\eta_{||} \approx 1.5$. Die Koeffizienten $D_{1,2}$ hängen von κ ab und sind bekannt [4,5].

Die diffuse Streuung unterscheidet sich deutlich vom bulk-Fall: Anstelle einer Divergenz tritt hier wegen $\eta_{||} - 1 > 0$ und $\gamma_{11} < 0$ nur eine Intensitätsspitze (cusp) auf (Fig.2). Dieses Verhalten spiegelt den im Vergleich zum bulk schnelleren Zerfall der OP-Korrelationen in der Nähe der Oberfläche wider. Die Exponenten $\eta_{||}$, γ_{11} und β_1 stehen über Skalenrelationen mit bulk-Exponenten in Beziehung, z.B. $\beta_1 = \nu(d-2 + \eta_{||})/2$, $\gamma_{11} = \nu(1 - \eta_{||})$ (d : Dimensionen, $\xi \sim |\tau|^{-\nu}$).

Die hier vorgeschlagenen Streuexperimente würden Zahlenwerte für drei Oberflächenexponenten liefern und ermöglichen somit auch einen Test der universellen Skalengesetze. Derartige Messungen sind nicht einfach aber auch nicht utopisch. Sie erfordern hohe Kollimation und hohe Leuchtdichte des einfallenden Strahls; beides wird auf natürliche Weise von der Synchronstrahlung bereitgestellt, die deshalb vermutlich die besten Chancen für diese Experimente bietet.

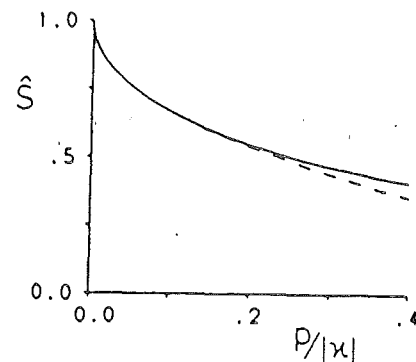


Fig. 2 Reduzierter Streuquerschnitt \hat{S} als Funktion des Impulsübertrags. Gestrichelt: Führender Term (5); durchgezogen: Mit Korrekturen (5).

Literatur

- [1] (a) H.W. Diehl, S. Dietrich: Phys.Lett. 80A, 408 (1980); Z.Phys. B42, 65 (1981); Phys.Rev. B24, 2878 (1981); Z.Phys. B50, 117 (1983).
 (b) J.S. Reeve, A.J. Guttmann: Phys.Rev.Lett. 45, 1581 (1980)
- [2] Einen aktuellen Überblick über kritische Oberflächenphänomene geben
 (a) H.W. Diehl: J.Appl.Phys. 53, 7914 (1982)
 (b) K. Binder in : Phase transitions and critical phenomena, Vol. 8, chap. 1 (Hsg. C. Domb, J. Lebowitz). New York 1983
- [3] S.F. Alvarado, M. Campagna, H. Hopster : Phys.Rev.Lett. 48, 51 (1982)
- [4] S. Dietrich, H. Wagner : Phys.Rev.Lett. 51, 1469 (1983); Z.Phys. B56, 207 (1984).
- [5] G. Gompper : Z-Phys. 56, 217 (1984)

Einfluß von Störungen auf Ordnungsprobleme und Umordnungsvorgänge in kristallisierter Materie

Leitung: H. Jagodzinski (bis April 1984), H. Schulz (ab Mai 1984);
H. Boysen, R. Forst, F. Frey, G. Lorenz, M. Marquart, E. Rosshirt,
J. Schneider, H. Schrader, U. Wildgruber, G. Eckold (KFA-Jülich)

(Berichte aus zwei Arbeitsschwerpunkten)

I. Diffuse Streuung bei Ordnungsvorgängen in Verbindungen mit
Ketteneinschlüssen

Es wird über Strukturbestimmungen und die qualitative, zum Teil auch quantitative Analyse diffuser Streubilder von verschiedenen Verbindungstypen berichtet, deren gemeinsames Charakteristikum die kettenartige Einlagerung von Ionen und Molekülen in kanalartige Hohlräume einer Gerüststruktur ist: Alkane in Harnstoff, Jodketten in E_2P (Diäthylphenaziniumiodid), Kalium in K-Hollandit. Approximativ lassen sich dabei die Ketten als freies 1-dim. Untergitter mit eigener (u.U. inkomensurabler) Periode auffassen. Bedingt durch - miteinander gekoppelte - longitudinale und laterale Korrelationen (Kette-Kette, Kette-Gerüst) ergeben sich allerdings weitaus komplexere Ordnungsvorgänge, die temperaturabhängig sind und zu Phasenumwandlungen führen können. Sie wurden zum Teil mittels der rein elastischen Neutronenstreuung untersucht.

Harnstoffeinschlußverbindungen mit n-Alkanen als Ketteneinschluß sind charakterisiert durch eine röhrenförmige Gerüststruktur mit pseudohexagonalem "Grundriß". Im Falle des Hexadecans ergibt sich die Besonderheit, daß die Kettenlänge fast mit der doppelten c-Periode der Wirtsstruktur übereinstimmt. Es lassen sich vier verschiedene Phasen unterscheiden. Die Interpretation von mehr als zehn qualitativ verschiedener Streuerscheinungen (Bragg-Streuung,

Satellitenreflexe, Überstrukturereflexe, Mehrfachreflexe, diffuse Bänder, diffuse Höfe, kontinuierliche Schichten, Satellitenschichten, gewellte streaks, "kritisch" anwachsende diffuse Streuung, Nahordnungsmodulationen) ergab - zumindest für die wesentlichen strukturellen Ordnungsvorgängen - folgendes "geschlossene" Bild (vereinfacht dargestellt):

In der Hochtemperaturphase I ($P6_122$) sind die Ketten vom Gerüst weitgehend entkoppelt, d.h. die Ketten sind longitudinal statistisch verteilt (mittlerer Abstand = Kettenlänge) und auch bezüglich ihrer azimuthalen Orientierung werden alle räumlich möglichen Vorzugslagen statistisch gesetzt. Es gibt Schwankungserscheinungen im Abstand der einzelnen Kettenglieder (Korrelationslänge \sim eine Kettenlänge) bzw. schwache Verdrillungen der gesamten Kette. Eine stärker werdende Kopplung: Wirt - Einschluß führt in Phase II (Raumtemperatur) zu longitudinalen und lateralen Verzerrungen der Wirtstruktur. Longitudinal bildet sich eine Überstruktur mit einer Periode vergleichbar der Kettenlänge aus, während andererseits die Ketten laterale Nahordnungskorrelationen zeigen. Die (Neutronen-)Strukturanalyse in der Raumgruppe $P3_221$ ergibt anomale anisotrope T-Faktoren für die Wasserstoffatome, die ein Indikator dafür sind, daß die Ketten azimuthale split-Lagen einnehmen und - zumindest in kleinen Bereichen - die Wirtstruktur orthorombisch ($C222_1$) (evtl. monoklin?) verzerren. Die nicht mehr vollständige Passung dieser Mikrodomänen führt zur Ausbildung kongruenter Grenzflächen, die sich in charakteristischen Streubildern zeigen. Weitere Abkühlung (< 147 K) führt zu einem Zerbrechen des Mikrodomänenmusters (Mehrfachreflexaufspaltungen, Verschwinden der Grenzflächenstreuung) und zur Ausbildung einer lateralen Überstruktur (Phase III): Die rombische Eigensymmetrie der (fast) ebenen Ketten wird strukturbestimmend. Die Raumgruppe der gemittelten Struktur ist: $P2_12_12_1$. Die immer stärker werdende Kopplung führt schließlich (< 119 K) zu einem "Einrasten" der Ketten in den Kanälen, d.h. zu einer Überprägung einer neuen c-Gitterkonstanten (= Kettenlänge) für die Wirtsstruktur und einer gemeinsamen lateralen Ordnung von Wirt und Einschluß. Die nicht voll-

ständige Passung: Kettenlänge - zweifache Wirtsperiode führt zur Ausbildung von "Ketten-Domänen", d.h. nach einigen c-Perioden wird eine Bruchstelle ("discommensuration") eingebaut. Diese Ketten-Domänen sind lateral nicht miteinander korreliert.

In der Iodkettenverbindung $E_2PI_{1.6}$, die aus einem tetragonalen Gerüst aus Stapeln organischer E_2P^+ -Moleküle und in darin eingebetteten Ketten aus I_3^- -Molekülen besteht, sind in analoger Weise eine Vielzahl diffuser Streuphänomene zu beobachten, die auf variierende Kopplungsstärke Wirt-Kette zurückzuführen sind. Das Hauptsystem diffuser Schichten wurde im Rahmen verschiedener Modelle (temperaturabhängig) quantitativ interpretiert. Die laufenden Arbeiten dienen der Aufklärung longitudinaler Überordnungsphänomene, insbesondere der Beteiligung der H-Atome und der Untersuchung der "Kettendynamik". Große Kristalle für Neutronenbeugungszwecke werden hierzu aus einer Vielzahl von Nadelchen "synthetisiert". Hierfür wurde eine Bündelungsapparatur entwickelt.

Im Hollandit, der eine aus der Rutilstruktur ableitbare Struktur besitzt, sind Ionen (hier K^+) nicht stöchiometrisch in Röhren mit variierendem Querschnitt eingelagert. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen liegen Vorschläge für die K^+ -Ordnung vor. Erste eigene Messungen ergaben über die bereits bekannten diffusen Schichten hinaus (a) weitere diffuse Schichtlinien und (b) ein diffuses Rautenmuster. Die Interpretation dieser Beobachtungen ist z.Z. im Gange. Auch hier ist die Synthese geeignet großer Kristalle ein Problem, das mit obig genannter Methode gelöst werden soll. Erste Messungen der quasielastischen Streuung wurden an kleinen Kristallen am Gerät UNIDAS (zusammen mit G. Eckold) bereits durchgeführt.

II. Statische und dynamische Fehlordnung bei Phasenumwandlungen in Silikaten

In Zusammenhang mit den Phasenumwandlungen in Silikaten werden häufig vielfältige diffuse Phänomene beobachtet (Domänen, Grenzflächenstrukturen, Al-Si-Ordnungen, Stapelfehler). Bei den quasi-kontinuierlichen Umwandlungen haben offenbar innere Grenzflächen einen großen Einfluß auf die Stabilität (Beispiel Leucit). Dagegen kann bei den streng 1. Ordnung ablaufenden (martensitischen) Umwandlungen die Ankopplung von Gittermoden an spezifische Defekt-konfigurationen eine Rolle (Beispiel Enstatit) spielen.

Die strukturelle Phasenumwandlung im Leucit K $(\text{Al}, \text{Si}_2)\text{O}_6$ ($\text{I}4_1/a \rightarrow \text{I}a3d$) wurde zunächst am Neutronenpulver-Diffraktometer MAN I in Garching untersucht (Streulängenverhältnis Si/Al, keine Zwillingsprobleme !!). Neben der Umordnung des Gerüsts, die durch Rotationen von nahezu starren $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraedern beschrieben werden kann, ergab sich das Auftreten einer Zwischenphase ($\text{I}4_1/acd$) zwischen $T_1 \sim 910 \text{ K}$ und $T_2 \sim 960 \text{ K}$. Letztere hängt mit der Ordnung von Si und Al auf kristallographisch nicht äquivalenten Positionen zusammen, wobei der Grad der Ordnung offenbar von der thermischen Vorgeschichte abhängt. Bei hohen Temperaturen zeigen die K Atome sehr große Temperaturfaktoren ($\sim 20 \text{ \AA}^2$) und eine Abnahme der Besetzungszahl, was auf eine starke anharmonische Bewegung (oder Diffusion) entlang Kanälen in $[111]$ -Richtung hindeutet. Gleichzeitig wird ein Anwachsen des (modulierten) diffusen Untergrunds in den Pulverdiagrammen beobachtet, was mit einer niedrig liegenden Mode entlang $[\xi \xi 0]$ korreliert werden kann.

Das dynamische Verhalten bei den Umwandlungen wurde eingehender am Dreiachsenspektrometer UNIDAS der KFA in Jülich untersucht, wo folgende Beobachtungen gemacht wurden: Eine stark überdämpfte soft-mode am Γ -Punkt, deren Intensität proportional zu der der Überstrukturreflexe ist.

Zwei "akustische" Zweige in $[\xi \xi 0]$ -Richtung (Σ) - einer mit sehr niedriger Frequenz kleiner 0.9 THz am Zonenrand (N) - wobei keine klare Zuordnung zu LA oder TA möglich ist. Viele Signale sind sehr breit durch Mischung mit wenigstens einer weiteren "optischen" Mode (~ 0.5 THz), die unabhängig von der Temperatur ist, unterhalb T_1 verschwindet und am N-Punkt ebenfalls überdämpft ist. Außerdem existiert (quasi-) elastische Intensität entlang Σ mit deutlichem Maximum bei N, wo sie gegen T_1 stark ansteigt und unterhalb verschwindet.

Mit Hilfe der Korrelationen zwischen den verschiedenen Darstellungen lassen sich Dispersionsrelationen angeben. Wesentlich ist die den eigentlichen displaziven Phasenübergang treibende soft-mode am Γ -Punkt (Γ^{4+}), die (über einen Austausch der Eigenvektoren) mit Zweig (Σ^2) mit geringer Dispersion am (weich^{am} N-Punkt) verknüpft ist. Letzterer könnte mit der dynamischen Stabilisierung der Struktur durch Zwillingsbildung (mit (110)-Grenzflächen) zusammenhängen analog der Situation in Quarz.

Die Ursache für die kritische elastische Streuung ist noch nicht geklärt, obwohl sie ebenfalls eindeutig mit der Phasenumwandlung zusammenhängt (Si/Al-Ordnung, K-Diffusion?).

Enstatit (MgSiO_3) tritt in drei Polymorphen auf: die Tieftemperaturphasen Clinoenstatit ($P2_1/c$) und Orthoenstatit ($Pbca$), sowie die Hochtemperaturphase Protoenstatit ($Pbcn$). Die martensitische Umwandlung proto \rightarrow clino läuft zwischen 1270 K und 970 K ab. Neutronen-Pulverdiagramme wurden am MAN I bei Raumtemperatur und 1390 K aufgenommen. In jedem Diagramm wurden zwei Phasen gleichzeitig beobachtet und mit einer Rietveld-Analyse quantitativ separiert (erste Strukturverfeinerung von Orthoenstatit bei hohen Temperaturen).

Das Diagramm des Ausgangsmaterials (aus Bamble, Norwegen) zeigt einen ungewöhnlich hohen diffusen Untergrund, der mit zunehmendem Beugungswinkel abnimmt. Dies läßt sich durch einen beträchtlichen Anteil an eingelagertem Wasser erklären. Zusätzlich deuten zwei weitere Reflexe darauf hin, daß ein kleiner Teil des Enstatits zu Talk verwittert war. Demgegenüber zeigt die Hochtemperaturaufnahme ein "normales" Untergrundverhalten. Die jeweiligen Volumenanteile sind: 23 % clino und 77 % ortho bei Raumtemperatur, sowie 26 % ortho und 74 % proto bei 1390 K, d.h. ein beträchtlicher Anteil des Kristallvolumens bleibt an der Phasenumwandlung ortho \rightarrow proto unbeteiligt.

Zimmertemperatur Röntgenaufnahme zeigen diffuse streaks $\parallel a^*$, die aus Stapelfehlordnung/Mikroverzwilligung resultieren. Hochtemperatur Röntgenaufnahmen sind zur Zeit noch im Gange.

Die Struktur expandierter Metalle

R.Winter⁺, F.Hensel⁺, T.Bodensteiner⁺⁺ und W.Gläser⁺⁺

⁺Fachbereich Physikalische Chemie, Philipps-Universität,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

⁺⁺Physik Department E21, Technische Universität München,
D-8046 Garching

Einleitung

In den letzten Jahren haben fluide expandierte Alkalimetalle wegen ihrer großen technischen Bedeutung besondere Aufmerksamkeit erfahren (1). Trotz dieses technologischen Interesses sind viele der physikalisch-chemischen Grundgrößen bei erhöhten Temperaturen noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt. Zuverlässige Berechnungen solcher Daten sind nicht möglich. Dies hängt damit zusammen, daß für fluide Metalle kein passendes interatomares Wechselwirkungspotential angegeben werden kann, das über den gesamten Flüssigkeitsbereich gilt. Wie auch immer man die interatomaren Kräfte in einem Metall beschreibt, die Beschreibung muß die Abschirmung der Ionenrümpfe durch das Elektronengas widerspiegeln und muß daher immer eine Funktion der Elektronendichte, d.h. der Metалldichte, sein. Während dieses Problem bei hohen Dichten in der Nähe des Schmelzpunktes mit Hilfe der Pseudopotential-Methode durch Konstruktion von der Dichte abhängiger interatomarer Potentiale gelöst wurde (2), tritt bei erhöhten Temperaturen als zusätzliches Phänomen ein

Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten auf. Die metallischen Eigenschaften müssen prinzipiell verschwinden, wenn man z.B. durch Temperaturerhöhung bei Drücken oberhalb des kritischen Druckes (d.h. unter Vermeidung der Verdampfung) die Flüssigkeit zu kleinen Dichten expandiert. Der Übergang zu nichtmetallischem Verhalten bedeutet natürlich auch, daß die Natur der interatomaren Wechselwirkung sich ändert. Wie immer man also die Wechselwirkungskräfte in einem flüssigen Metall beschreibt, die Beschreibung muß sich mit der Dichte ändern.

Für die experimentelle Untersuchung dieses Verhaltens ist die Hauptschwierigkeit, daß wegen der großen Kohäsionsenergie der Metalle ihr Flüssigkeit-Dampf-kritischer Punkt bei sehr hohen Temperaturen und Drücken liegt. Tabelle 1 zeigt die kritischen Daten einiger Metalle.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden neue, sehr genaue PVT-Messungen an flüssigem Cäsium (3) und Rubidium (4) durchgeführt. Es zeigte sich, daß die kritischen Punkte wesentlich niedriger liegen als bisher angenommen wurde.

Tabelle 1

Kritische Daten einiger Metalle

<u>Metall</u>	<u>T_c/K</u>	<u>P_c/bar</u>	<u>d_c/gcm⁻³</u>	<u>Literatur</u>
Hg	1750	1671	5,75	(1)
Cs	1925	92	0,36	(3)
Rb	2020	120	0,26	(4)
K	2280	161	0,19	(1)

In fluiden Metallen kann der oben erwähnte Metall-Nichtmetall-Übergang durch Expansion der Flüssigkeit bis zu überkritischen Bedingungen kontinuierlich verfolgt werden. Alkalimetalle, die über einen weiten Dichtebereich vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Bereich expandiert werden, zeigen daher drastische Änderungen in ihren makroskopischen Eigenschaften, z.B. ändert sich die elektrische Leitfähigkeit von metallischem zu typisch halbleitendem Verhalten (5). Im Falle der Alkalimetalle ist der Metall-Nichtmetall-Übergang wahrscheinlich mit dem Flüssigkeit-Dampf-kritischen Punkt verknüpft.

Die Kenntnis der Dichte- und Temperaturabhängigkeit des Struktur-faktors $S(Q)$ von expandierten Metallen bis in die Nähe des kritischen Punktes kann wertvolle Informationen für das theoretische Verständnis dieser Systeme liefern.

Die Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur bei diesen extremen Bedingungen von Druck und Temperatur bringt schwierige experimentelle Probleme mit sich. So muß eine Langzeit-Stabilität und Reproduzierbarkeit der experimentellen Bedingungen gewährleistet sein. Bei diesen Experimentierbedingungen ist oft nur ein kleiner Bereich des Struktur-faktors erhältlich, bedingt durch die Bragg-Streuung an parasitären Behälter- und Ofenmaterialien bei größeren Q -Werten. Die hohe Reaktivität der fluiden Metalle schränkt auch die Auswahl des Behältermaterials sehr ein und setzt die Genauigkeit der Messung herab.

Hier soll nur ein kurzer Abriß der experimentellen Anordnung für Neutronenstreu-Untersuchungen an fluiden Metallen bis 2000 K und 200 bar gegeben werden. Referenz (6) enthält eine genauere Beschreibung der Apparatur.

Experimentelle Anordnung

Abbildung 1 zeigt den Hochtemperatur-Hochdruck-Autoklaven für Neutronenstreu-Experimente. Der Probebehälter ① besteht aus einem dünnwandigen Molybdänzylinder von 0,275 mm Wandstärke, 10 mm äußerem Durchmesser und 28 mm Höhe und ist am oberen Ende ② geschlossen. Eine lange Molybdänkapillare stellt seine Verbindung zu dem Flüssigkeitsreservoir ⑦ am unteren Ende her. Die Zelle ist innerhalb eines Druckbehälters ⑪ montiert, der aus einer Aluminiumlegierung hoher Festigkeit besteht.

Die hohen Temperaturen entlang der Meßzelle ① werden mit einer Wolfram - Widerstandsheizung eingestellt, die aus 2 W-Zylindern von 50 µm Dicke besteht. Mit einer zweiten Heizung, die direkt auf die Mo-Kapillare gewickelt ist, kann das Temperaturprofil entlang der Meßzelle kontrolliert werden.

Der Autoklav ist mit komprimiertem Argon-Gas gefüllt, dessen Druck über eine kleine Öffnung im Vorratsgefäß auf das flüssige Metall übertragen wird. Die Meßzelle ist also nicht druckbelastet.

In der Höhe des Neutronenstrahls wird die Wärmeableitung und -abstrahlung von der Zelle zur Innenwand des Autoklaven durch

drei Hitzschilde (6) aus 50 μm Vanadiumfolie herabgesetzt. Die Teile zur thermischen und elektrischen Isolierung oberhalb und unterhalb des Neutronenstrahls sind aus Zirkondioxid (10) bzw. Bornitrid (4), (5) gefertigt.

Um den Streuuntergrund gering zu halten, muß die Wandstärke des Hochdruck-Neutronenfensters möglichst klein sein; ein maximaler Druck von z.B. 200 bar erfordert allerdings eine minimale Wandstärke der Aluminiumlegierung von 4 mm. Eine effektive Wasserkühlung (13) ober- und unterhalb des Neutronenfensters hält die Autoklavenaußenwand auf tiefer Temperatur. Die elektrischen Hochdruckdurchführungen für die Thermoelemente und Zusatzheizungen werden durch den unteren Flansch (12) des Autoklaven nach außen geführt.

Mit dieser Anordnung wurde der statische Strukturfaktor $S(Q)$ von flüssigem Rubidium und Cäsium bis zu Temperaturen von maximal 2000 K und Drücken bis zu 200 bar gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt die Neutronenstreu-Daten für fluides Rb bei verschiedenen Temperaturen und Dichten (7). Sie wurden am D1B Zweiachsen-Spektrometer des ILL in Grenoble gemessen ($\lambda = 2,5 \text{ \AA}$). Die Daten wurden den üblichen Korrekturen für Untergrundstreuung, Vielfachstreuung am flüssigen Rb, Absorption in der Probe und Zelle und der Placzek-Korrektur unterworfen (7, 8).

Drei wesentliche Änderungen von $S(Q)$ mit abnehmender Dichte oder zunehmender Temperatur sind erkennbar:

1. Die Intensität des ersten Maximums in $S(Q)$ wird stark reduziert, während seine Breite zunimmt. Dies entspricht einer zunehmenden Verschmierung der Flüssigkeitsstruktur mit abnehmender Dichte. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, wie die mittlere Anzahl nächster Nachbarn, N_1 , drastisch und fast linear mit der Dichte abnimmt.
2. Im Gegensatz dazu ändert sich die Lage des ersten Maximums, Q_1 , mit abnehmender Dichte nur wenig, d.h. der mittlere Abstand der nächsten Nachbarn, R_1 , ändert sich nur geringfügig (s. Abb. 3).
3. Bei Annäherung an die kritische Temperatur im Bereich kleiner Dichten ist $S(Q)$ weitgehend konstant bei höheren Q -Werten. Dagegen tritt in der Nähe der kritischen Temperatur der erwartete starke Anstieg der Kleinwinkelstreuung auf.

Der Wert für $S(0)$ ist über $S(0) = n k_B T \chi_T$ (n Teilchendichte) mit der isothermen Kompressibilität χ_T verknüpft.

Die Übereinstimmung der durch Extrapolation von $S(Q)$ erhaltenen $S(0)$ -Werte mit den entsprechenden aus direkten PVT-Messungen berechneten Werten ist befriedigend (6).

Ein Vergleich des gemessenen Strukturfaktors $S(Q)$ mit dem aus dem Hartkugelmodell berechneten zeigt bei Zugrundelegung eines temperatur- und dichteabhängigen Harte-Kugel-Durchmessers eine gute Übereinstimmung für $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ (7).

Beträchtliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bei kleinen Q -Werten - der Bereich, der auf den attraktiven Teil des Potentials empfindlich wirkt - zeigen, daß die detaillierte Dichteabhängigkeit eines realistischeren Potentials für flüssige Metalle noch ein ungelöstes Problem darstellt.

Als weiteres Alkalimetall soll insbesondere Cäsium untersucht werden. Für Cäsium gibt es eine größere Anzahl von experimentellen Untersuchungen der thermodynamischen und elektrischen Eigenschaften über den gesamten Flüssigkeitsbereich bis oberhalb des kritischen Punktes (1). Abb. 4 zeigt die ersten, vorläufigen Ergebnisse für den Strukturfaktor des flüssigen Cäsiums im Temperaturbereich von 400 K bis 1700 K bei Drücken leicht oberhalb des jeweiligen Dampfdruckes. Die Messungen wurden kürzlich am D4-Instrument des ILL durchgeführt ($\lambda = 0,7 \text{ \AA}$). Es sind die ersten Messungen von $S(Q)$ an flüssigem Cäsium bis zu so hoher Temperatur. Eine genaue Analyse der Daten am D4 für kleine Winkel ist wegen der geringen experimentellen Auflösung und der ungenügenden Statistik des bisherigen Experiments nicht möglich. Somit wurden die $S(Q)$ - Kurven für $Q < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ auf den mit Hilfe der Kompressibilität (3, 9) berechneten thermodynamischen Grenzwert für $S(0)$ extrapoliert. Die isotherme Kompressibilität für Cäsium ist beträchtlich höher als die des Rb. Die Bragg-Peaks der Behältermaterialien schränken den Q -Bereich nach oben hin auf $Q < 2,7 \text{ \AA}^{-1}$ ein.

Die Lage und Höhe des ersten Maximums für $S(Q)$ stimmen gut mit den Daten überein, die von anderen Autoren (10-14) bei tieferen Temperaturen erhalten wurden, z.B. $Q_1 = 1,40 \text{ \AA}^{-1}$,

$S(Q_1) = 2,53$ für $T = 373$ K. Ähnlich wie bei den Rb-Messungen nimmt auch hier mit zunehmender Temperatur die Höhe des ersten Maximums ab, während die Breite entsprechend zunimmt.

Die Höhe und Schärfe des ersten Maximums von $S(Q)$ wird durch das effektive interatomare Potential des flüssigen Metalls bestimmt. Wenn man die Höhe des ersten Maximums, $S(Q_1)$, auf den Wert am Schmelzpunkt, $S(Q_1)_m$, normiert und in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_m (T_m Schmelztemperatur) aufträgt, erhält man eine gemeinsame Kurve für die Punkte der flüssigen Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs (s. Abb. 5). Ihr effektives zwischenatomares Potential sollte somit für den Bereich der experimentellen Bedingungen ähnlich sein. Die Werte der zweiwertigen Metalle weichen dagegen von diesem Verhalten stark ab (17).

Ausblick

Für die Alkalimetalle sollen in Zukunft die Messungen insbesondere bis in die überkritische dichte Dampfphase ausgedehnt werden. Neben der kritischen Streuung ist hier besonders interessant, ob in diesem Gebiet ein Plasmaphasenübergang mit Clusterbildung, wie er beim Quecksilber beobachtet wurde (1), auftritt. Weiterhin soll bei höheren Temperaturen die Druckabhängigkeit von $S(Q)$, $\left(\frac{\partial S(Q)}{\partial P}\right)_T$, gemessen werden. Hieraus können Aussagen über Dreierkorrelationen gewonnen werden (18).

Literaturhinweise

1. a) F.Hensel, Phys.Bl. 37, 112 (1981).
b) F.Hensel, Proceedings of the High Pressure in Science and Technology Conference, Albany, New York 1983.
c) F.Hensel, Proceedings of Eight Symposium on Thermophysical Properties, Ed. Jan v. Sengers, The American Society of Mechanical Engineers, United Engineering Center, New York, Vol. II, p. 151-158 (1982)
2. M.Shimoji, Liquid Metals, Academic Press, London 1977.
3. S.Jüngst, Doktorarbeit, Universität Marburg
4. B.Knuth, Diplomarbeit, Universität Marburg
5. G.Franz, W.Freyland, F.Hensel, J.Phys. C8 41, 70 (1980).
6. W.Freyland, F.Hensel, W.Gläser, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 83, 884 (1979).
7. G.Franz, W.Freyland, W.Gläser, F.Hensel, E.Schneider, J.Phys. C8 41, 194 (1980).
8. P.Damay, P.Chieux, J.Phys.Chem. 84, 1203 (1980).
9. G.Franz, Doktorarbeit, Universität Marburg, 1980.
10. M.J.Huijben, W.v.d.Lugt, Phys.F.:Metal Phys. 6, L 225 (1976).
11. M.J.Huijben, W.v.d.Lugt, in Inst.Phys.Conf. Ser. No. 30, Bristol 1977.

12. M.S.Zei, Phys.Rev. B 24, 4509 (1981).
13. W.Martin, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1979.
14. Y.I.Sharykin et al., Sov.Phys.Dokl. 24, 34 (1979).
15. J.Weber, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1983.
16. C.N.I.Wagner, in Inst.Phys.Conf. Ser. No. 30, Bristol 1977.
17. W.H.Young, in Inst.Phys.Conf. Ser. No. 30, Bristol 1977.
18. P.A.Egelstaff, J.B.Suck, W.Gläser, R.Mc Pherson, A.Teitsma,
J.Phys. C8 41, 222 (1980).

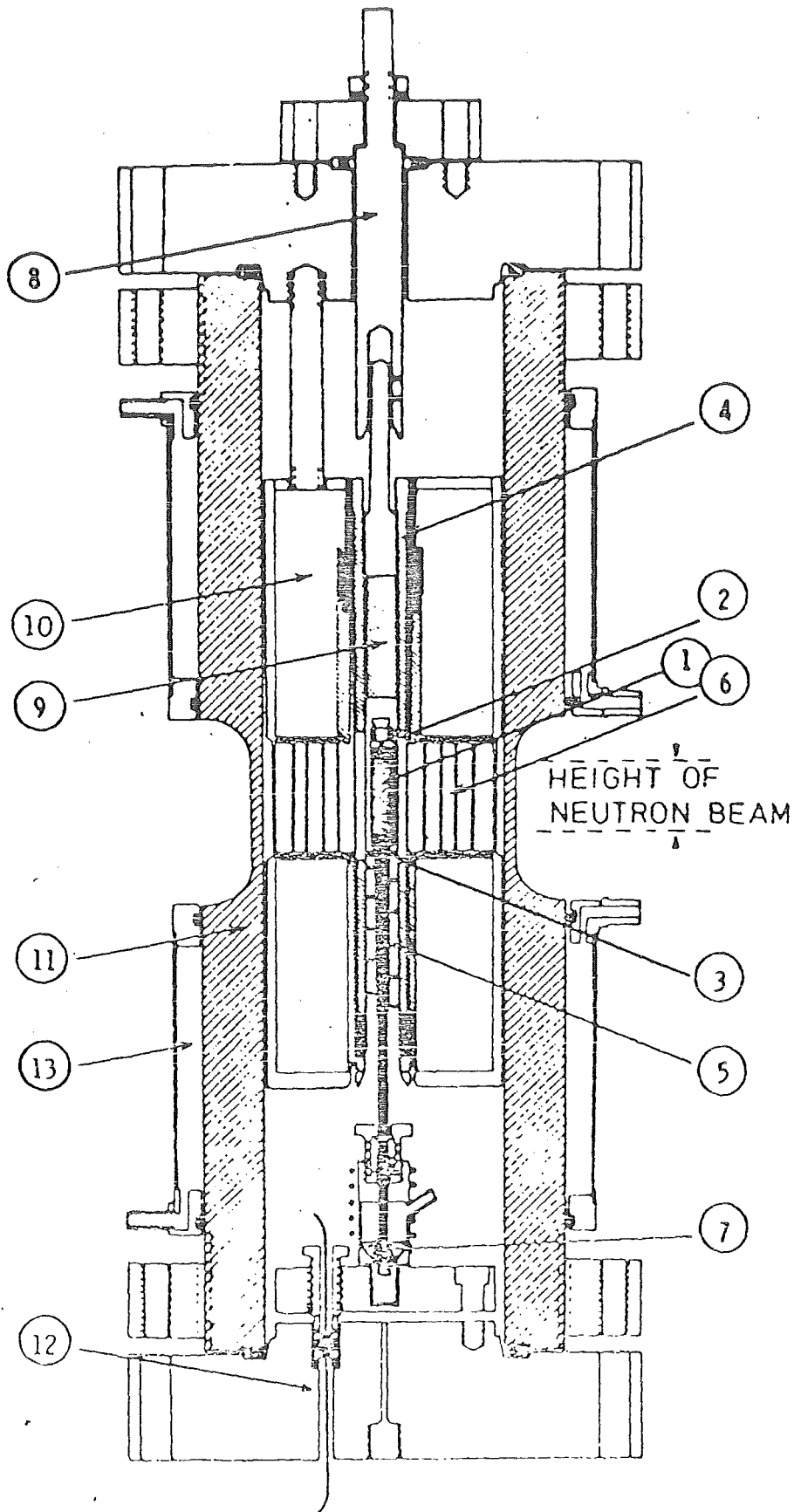


Abb. 1 Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklav für Neutronenstreuung
an expandierten Metallen.

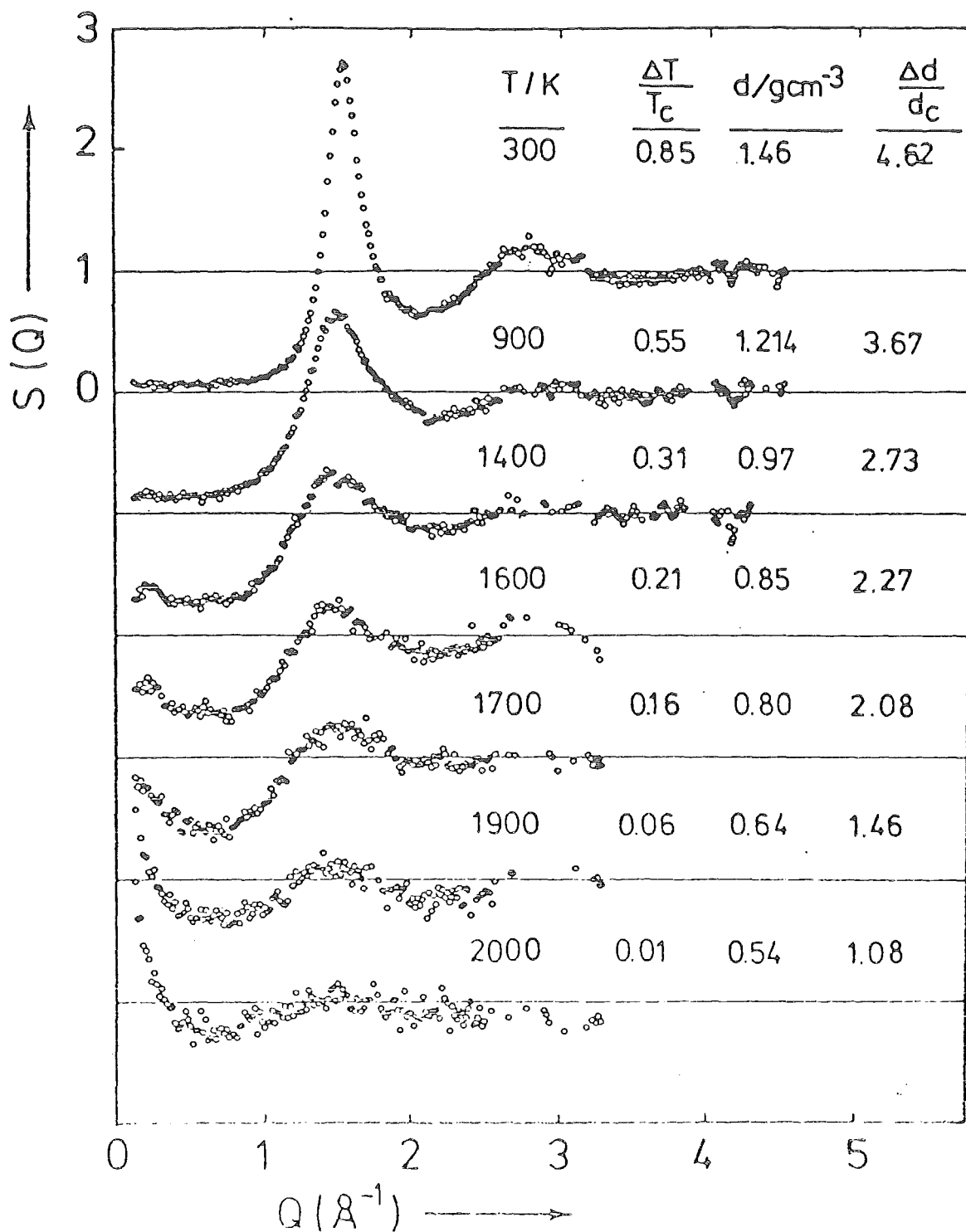


Abb. 2 Strukturfaktor $S(Q)$ von flüssigem Rb für verschiedene Dichten und Temperaturen.

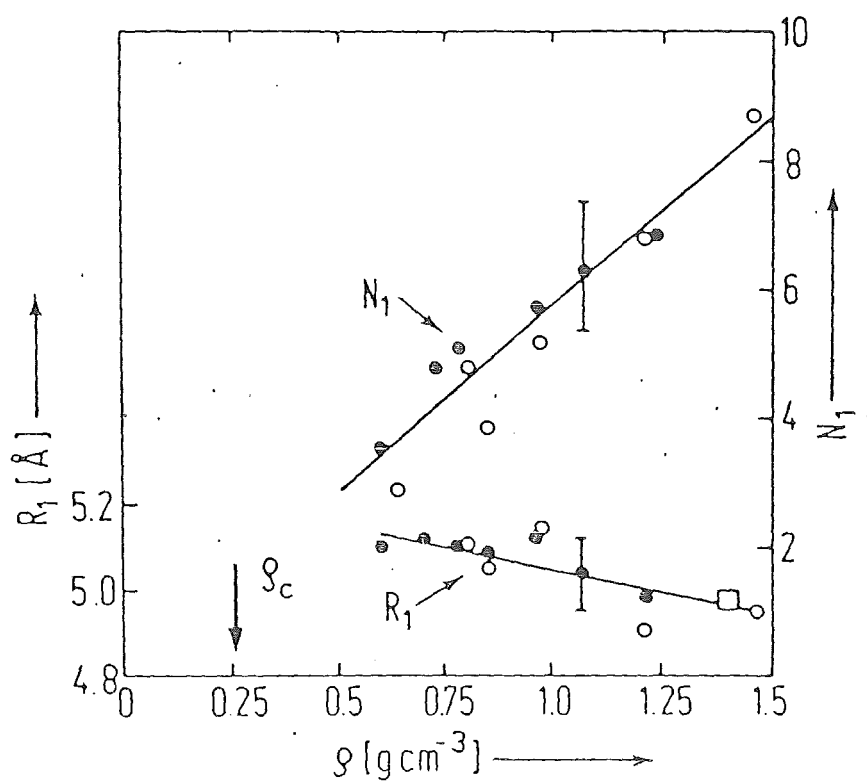


Abb. 3 Anzahl N_1 und Abstand R_1 nächster Nachbarn in flüssigem Rb als Funktion der Dichte ρ .

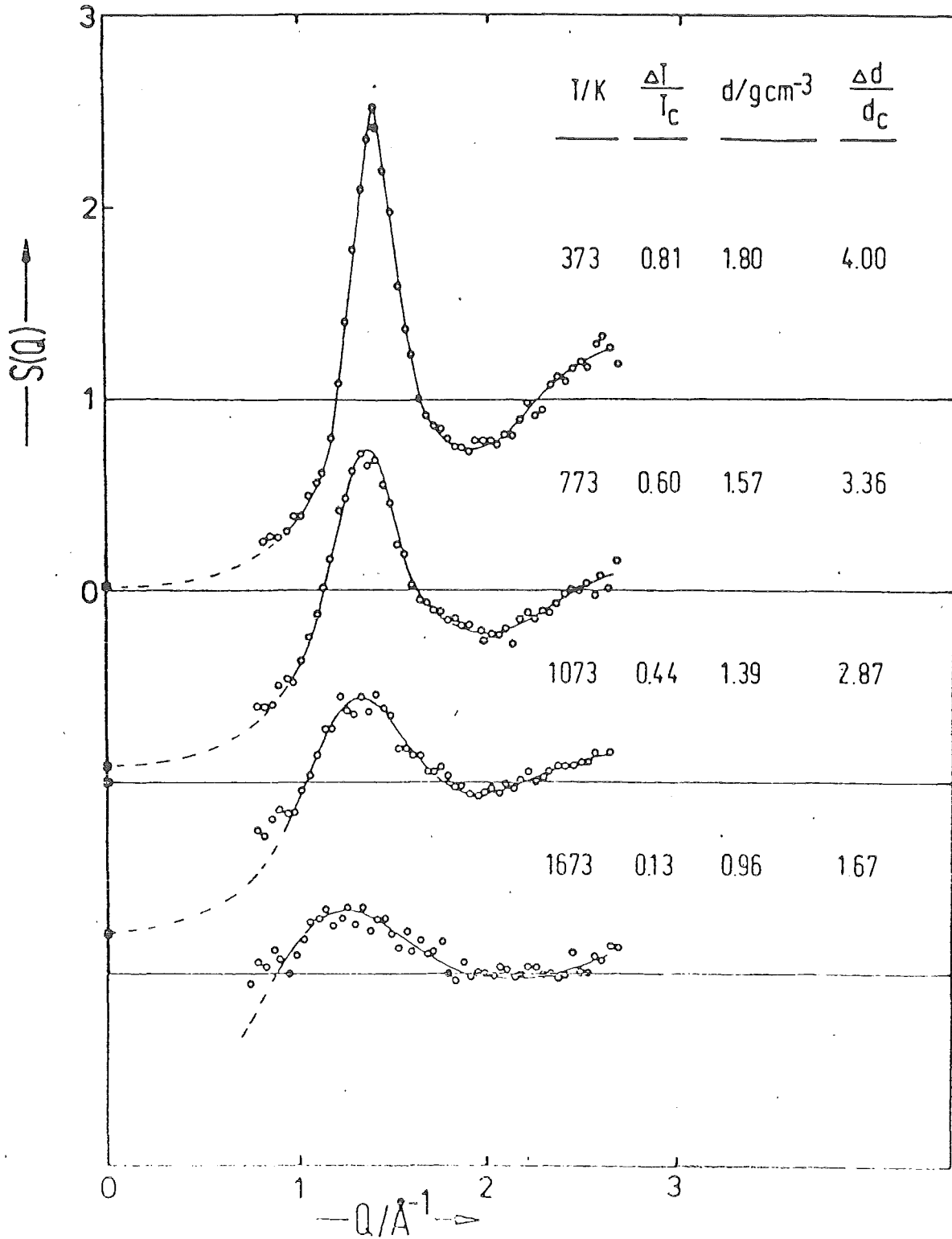


Abb. 4 Strukturfaktor $S(Q)$ von flüssigem Cs für verschiedene Dichten und Temperaturen.

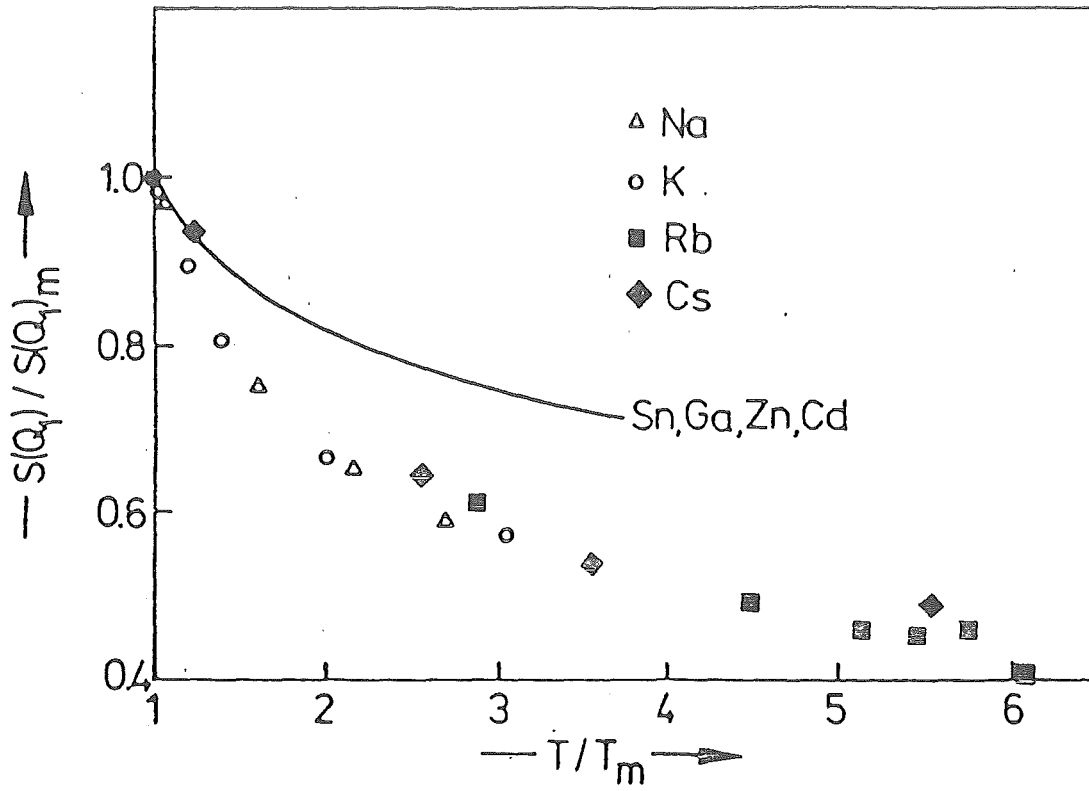


Abb. 5 Reduzierte Peakhöhen von $S(Q)$ für verschiedene Metalle
 [Na, K (16); Rb (6); Sn, Ga, Zn, Cd (17)]

KLEINWINKELSTREUUNG AN NICKEL-BEREICHSSTRUKTUREN

W.Treimer und R.Seifert

Technische Universität und Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin

Zusammenfassung

Die Darstellung einer Blochwand mittels einer 2×2 Matrix erlaubt eine einfache Berechnung der Intensitäten von Neutronen, die eine geordnete ferromagnetische Bereichsstruktur durchqueren. Es konnte die Grundbereichsstruktur in massiven, stabförmigen $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Nickeleinkristallen bestimmt werden. Das Symmetrieverhalten der Wandstruktur im vierzähligen $\langle 100 \rangle$ -Kristall einer fehlorientierten Probe wird mit dem Einfluß der magnetostriktiven Eigenenergie der Wände erklärbar. Der gemessene Knickwinkel der Blochwände im zweizähligen $\langle 110 \rangle$ -Kristall ist erheblich kleiner als der in der Literatur angegebene. Ein verbesserter Energiebilanzansatz, der die bei der Zickzackfaltung auftretenden Energien der Knicklinie berücksichtigt, macht die Abweichung verständlich.

I.Einführung

Die am FeSi studierte Methode "Brechung von Neutronen an Blochwänden" erfordert eine Probe mit regelmäßiger Bereichsstruktur. Nur dann sind mit unpolarisierten Neutronen räumlich getrennte Strahlen nachweisbar, wenn sie diese Bereichsstruktur durchqueren. Die Analyse der Richtungen dieser Einzelstrahlen ermöglicht die Bestimmung der Wandgeometrie (Form, kristallogr. Orientierung, Abstand der Wände). Die Auswertung der Intensitäten liefert Aussagen über das "Wandinnere" (Drehsinn der Magnetisierung, Wanddicke). Da die Zahl der Einzelstrahlen beim Durchgang durch mehrere zickzackförmig

gefalteten Wände groß werden kann (z.B. durch drei Zickzackwände entstehen 160 Einzelstrahlen in elf verschiedenen Richtungen), wird zur einfacheren Darstellung der Transmissionen die Wirkung einer Wand auf die Neutronen mit Hilfe einer Matrix \underline{T} beschrieben. In Tab.1 sind die Möglichkeiten der von einer Wand vermittelten Spinübergänge von unpolarisiert auftreffenden Neutronen dargestellt. (\uparrow (\downarrow) bedeutet: Spin parallel (antiparallel) zur Induktion der jeweiligen Domäne). Die zu diesen Spinübergängen gehörenden Transmissionen u^+, g^-, g^+, u^- bilden die Elemente einer Matrix \underline{T} .

Tab.1

Spinübergang	von \downarrow zu \uparrow	von \uparrow zu \downarrow	von \uparrow zu \uparrow	von \downarrow zu \downarrow
Transmission der ungebrochenen St.	u^+	u^-	-	-
Transmission der gebrochenen St.	-	-	g^+	g^-
Brechwinkel	0	0	α^+	α^-

Brechwinkel und Transmissionen werden durch Lösen der Schrödingergleichung für eine Wand mit den angrenzenden Domänen ermittelt (/1/). Besteht die Wand aus mehreren Wandstücken, wie z.B. bei einer Zickzackwand aus den Wandstücken (1) und (2) (s. Fig.1), so sind die Matrizen von jedem Wandstück zu addieren. Berücksichtigt man noch die Wahrscheinlichkeit w eines Neutrons, die Wand zu treffen (w ist eine Funktion des Wandabstandes, der Position und der Abmessungen des Probenkristalls), so hat die Matrix für eine Zickzackwand die Gestalt

$$\underline{T}_1 = \begin{pmatrix} 1-w + \frac{1}{2}w (u_{(1)}^+ + u_{(2)}^+) & \frac{1}{2}w (g_{(1)}^- + g_{(2)}^-) \\ \frac{1}{2}w (g_{(1)}^+ + g_{(2)}^+) & 1-w + \frac{1}{2}w (u_{(1)}^- + u_{(2)}^-) \end{pmatrix}$$

Die nach mehrmaliger Brechung an verschiedenen Wänden auftretenden Transmissionen und Richtungen der Einzelstrahlen erhält man aus der nacheinander durchgeführten Multiplikation solcher Matrizen. In Fig.2 ist schematisch die Zuordnung der Matrixelemente der Produktmatrix \underline{T} zur Streufigur (Durchgang durch drei Wände) dargestellt. Mit einer Doppelkristallanordnung, die nur die Messung der Streufigur in einer Ebene zuläßt, mißt man daher integral die Spur und die beiden Nebendiagonalelemente der Matrix. Mit dem Flächendetektor am D 11 (ILL, Grenoble) sind jedoch alle Strahlen nachweisbar, die an verschiedenen Wandstücken unterschiedlicher Wände gebrochen werden.

II. Bereichsstrukturmodelle

Eine Reduzierung der Streufelder im Zuge einer Energieminimalisierung der Gesamtenergie des Kristalls hat zur Folge, daß in stabförmigen Einkristallen bestimmter Orientierung plattenförmige magnetische Domänen senkrecht zur Stabachse gebildet werden. Die Abgrenzung unterschiedlicher Magnetisierungsrichtungen geschieht durch Wände endlicher Dicke, die ihrerseits durch eine Neigung gegen die Fläche senkrecht zur Stabachse die Gesamtenergie des Systems weiter vermindern können (Zickzackfaltung). Dabei werden nur Wandneigungen zugelassen, die streufeldfreie Blochwände liefern. Unter Berücksichtigung von Austausch-, Kristall- und magnetostriktiver Eigenenergie wird für nachstehende Blochwände ein Neigungswinkel ψ berechnet(21) :

71°- Wand: $\psi = 36^\circ$ gegen die (110)-Ebene und

109°-Wand: $\psi = 12^\circ$ gegen die (100)-Ebene.

In diesen Rechnungen ist jedoch der Energiebeitrag der Knicklinie einer Zickzackfaltung nicht enthalten. In Fig.1 sind die Magnetisierungsrichtungen M_I , M_{II} in den angrenzenden Domänen, M_1 , M_2 in der Wandmitte der Wandstücke

und M_3 in der Schnittfläche dargestellt. Die Änderung der Magnetisierung geschieht im Bereich der Schnittfläche in Form einer Néellinie nicht divergenzfrei, so daß Streufelder entstehen. Außerdem verursachen diese Néellinien eine zusätzliche Austausch- und Kristallenergie, die in die Energiebilanz aufgenommen werden muß. Der durch die Bildung der Zickzackstruktur erzielte Energiegewinn gegenüber einer geneigten, ebenen Wand wird durch diese zusätzlichen Energien zum Teil wieder aufgehoben; der oben angegebene Knickwinkel ψ reduziert sich demnach, und zwar umso mehr, je größer die Zahl der Néellinien im betrachteten Volumen ist (d.h. je kleiner die Zickzackperiode d ist, siehe Fig.1) und je größer die magnetostriktive Eigenenergie der Bereichsstruktur ist. Für $\langle 110 \rangle$ -Eisenkristalle bedeutet dies eine Verringerung des Knickwinkels von $\psi = 28^\circ$ auf $\psi = 25^\circ$ (/3/) was durch unsere Messungen mit guter Genauigkeit bestätigt werden konnte (s. z.B. Abschlußbericht über das FV 03-41 E 06P).

Bei Nickel muß dieser Einfluß größer sein, weil die magnetostriktive Eigenenergie in der Energiebilanz eine größere Rolle spielt als bei Eisen. Um den Einfluß der magnetostriktiven Eigenenergie in der Energiebilanz zu studieren, kann man z.B. eine Fehlorientierung der Stabachse der Probe bezüglich der kristallographischen Achse vorsehen. Die damit neu entstehenden Streufelder an der Oberfläche bewirken eine Umordnung der Abschlußstruktur, die ihrerseits durch weitreichende magnetostriktiv bedingte Spannungsfelder die innere Bereichsstruktur beeinflusst. Mit einer Energiebilanz, die die zusätzlichen Energiebeiträge in der Zone der Knicklinie berücksichtigt, erwartet man eine Verringerung der Knickwinkel, wobei die o.e. Fehlorientierung diese Tendenz verstärken sollte.

Für den vierzähligen $\langle 100 \rangle$ -Kristall wurde eine vierzählige, aus Sektoren "zusammengesetzte" Plattenstruktur der Domänen senkrecht zur Stabachse vorgeschlagen (/4/). Der zweizählige $\langle 110 \rangle$ -Kristall sollte dagegen eine einfache Plattenstruktur besitzen (/5/).

III. Experimentelle Ergebnisse

Die zu untersuchenden Nickelkristalle wurden mechanisch und thermisch präpariert (Anschleifen von Oberflächen, Variation von Abkühlgeschwindigkeit und Abkühlprofil). Die experimentellen Untersuchungen wurden mittels einer Doppelkristallanordnung als Kleinwinkelstreuapparat am BER II (HMI, Berlin) und am D11 (ILL, Grenoble) durchgeführt.

Für die Messungen am $\langle 100 \rangle$ -Ni verwendeten wir zwei Proben mit $0,5^\circ$ bzw. $4,3^\circ$ Fehlorientierung. Als Hauptdomänenstruktur wurde eine plattenförmige Grundstruktur von 109° - $\langle 100 \rangle$ -Blochwänden gemessen. Die Wände selbst zeigten (a) im Fall der $0,5^\circ$ fehlorientierten Probe eine vierzählige Symmetrie, (b) im Fall der $4,3^\circ$ fehlorientierten Probe eine "schwache" Zweizähligkeit. Eine von der Theorie vorausgesagte Faltung der Wand mit einem Knickwinkel $\psi = 12^\circ$ konnte nicht bestätigt werden. Vom Experiment her kann man nur ein oberes Limit $\psi < 5^\circ$ angeben. Die Form der Blochwand muß man als eine Art "Mosaikwand" ansehen (analog zur Mosaikstruktur eines Realkristalls), wobei die oben erwähnte größere Fehlorientierung von $4,3^\circ$ den einzelnen Wandstücken eine gewisse Zweizähligkeit aufprägt. Der Abstand der Blochwände voneinander liegt in der Größenordnung der Größe der Wandstücke. Diese Ergebnisse erhält man durch Auswertung von Streufiguren (contour plots; beispielsweise Fig.3).

Die Untersuchungen am $\langle 110 \rangle$ -Nickelkristall ergaben ebenfalls eine plattenförmige Grundbereichsstruktur. Die contour plots zeigen direkt die Zickzackstruktur.

In Fig. 4 und 5 fällt der Neutronenstrahl streifend auf ein Wandstück, während das andere unter einem Glanzwinkel getroffen wird; es kommt deshalb nur Brechung an einem Wandstück vor. Bei Brechung an beiden Wandstücken werden contour plots wie in Fig. 6 gemessen. Die 71° - $\langle 110 \rangle$ -Wände sind also gefaltet, wobei als Knickwinkel $\psi = (26 \pm 3)^\circ$ bestimmt wurde. Der mittlere Wandabstand liegt ähnlich wie beim $\langle 100 \rangle$ -Kristall in der Größenordnung der Dimension der Wandstücke der gefalteten Wand.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Wichtigstes Ergebnis unserer Untersuchungen ist die erstmalige direkte Bestimmung der Grundbereichsstruktur in massiven $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Nickeleinkristallen, mit folgenden Resultaten:

- a) Die für den vierzähligen $\langle 100 \rangle$ -Kristall vorgeschlagene "zusammengesetzte" Plattenstruktur konnte bisher nicht bestätigt werden. Die starke Abhängigkeit der Domänenanordnung von geringen Änderungen der einzelnen Energieterme (z.B. durch auftretende Streufelder bei Fehlorientierung, äußere Spannungen und Magnetfelder) erlaubt offensichtlich mehrere Möglichkeiten der Bereichsstruktureinstellung. Bei allen Änderungen bleibt jedoch die plattenförmige Grundbereichsstruktur erhalten.
- b) Die 71° -Wand im $\langle 110 \rangle$ -Nickelkristall verhält sich ähnlich wie die 90° -Wand im $\langle 110 \rangle$ -Eisenkristall; erwartet wird deshalb z.B. eine Vergrößerung des Knickwinkels mit zunehmendem axialen Magnetfeld.

Referenzen

- /1/ Schärpf, O.: Jour. Appl. Cryst. 11, 631 (1978)
- /2/ Hubert, A.: Theorie der Domänenwände in geordneten Medien
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1974
- /3/ Labrune, M.: Jour. Phys. 37, 1033 (1976)
- /4/ Spreen, H.: phys. stat. sol. 24, (1967)
- /5/ Schwink, Ch., Grüter, O.: phys. stat. sol. 19, 217 (1967)

Fig.2:

Schematische Darstellung des Durchgangs unpolarisierter Neutronen durch drei Wände und die zugeordneten Matrizen

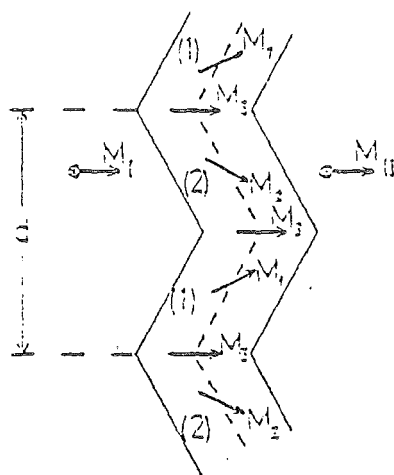
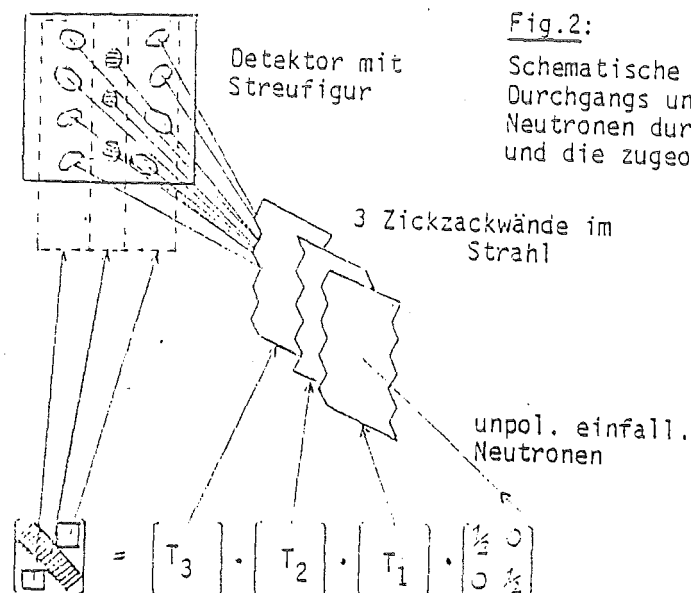


Fig.1:

Zickzackwand der Periode d , bestehend aus den Wandstücken (1) und (2). Dargestellt sind die Magnetisierungsrichtungen (Projektion auf die Zeichenebene) in den Domänen (M_I, M_{II}), in der Mitte der Wandstücke (M_I, M_2) und in der Schnittfläche (M_3).

Fig. 3 :

Contour plot: Brechung von Neutronen an den Wänden des $\langle 100 \rangle$ -Ni-Kristalls (Neutroneneinfallsrichtung etwa in $\langle 011 \rangle$, Neutronenwellenlänge $\lambda = 10 \text{ \AA}$, äußeres Magnetfeld in Stabachsenrichtung $H_a = 50 \text{ Oe}$). Zum Vergl. ist der contour plot bei magnetisch gesättigtem Kristall gezeigt (rechts oben).

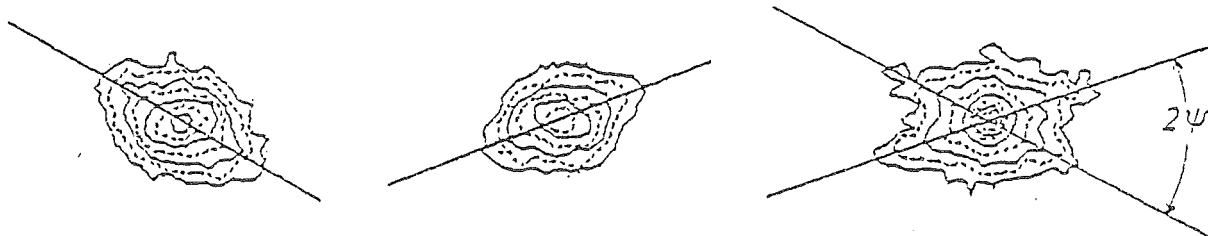


Fig. 4, 5, 6:

Contour plots: Brechung an den Zickzackwänden des $\langle 110 \rangle$ -Kristalls. Durchgehende Linie: Richtung der Blochwandnormale (als Projektion auf die Detektorebene) von den Wandstücken, die von den Neutronen durchquert werden (Einfall der Neutronen etwa in $\langle 110 \rangle$, Wellenlänge $\lambda = 13 \text{ \AA}$, $H_z \approx 10 \text{ Oe}$)

Fig.3: Brechung an Wandstück (1)

Fig.4: Brechung an Handstück (2)

Fig.5: Brechung an Wandstück (1) und (2)

Kristallfelder in Seltenen-Erd- Mischkristallen

G. Knopp, K. Knorr, Institut für Physik, Universität Mainz

A. P. Murani, Institut Laue-Langevin, Grenoble

Es ist heute keine Frage mehr, daß Kristallfelder auch in metallischen Seltenen-Erd (SE) Systemen existieren. Die Bedeutung der Kristallfeldaufspaltung der 4f-Zustände für die physikalischen, insbesondere magnetischen Eigenschaften ist unumstritten. Formal ist das Kristallfeld ein elektrisches Multipolfeld, das der Punktsymmetrie des entsprechenden Kristallplatzes angepaßt ist. Ein mikroskopisches Verständnis ist allenfalls im Ansatz vorhanden.

Wir stellen nun die Frage, wie das Kristallfeld in einem Mischkristall aussieht, der, abgesehen von den Seltenen-Erd-Ionen, aus Metallionen verschiedener Wertigkeit aufgebaut ist. Diese Situation liegt in den Systemen $\text{SE}(\text{Tl}_{1-c}\text{Pb}_c)_3$ vor. Tl ist nominell drei-, Pb vierwertig, die Struktur ist kubisch (Cu_3Au). Im Rahmen eines Punktladungsmodells, wo das Multipolfeld durch die Punktladung der Nachbarionen hervorgerufen wird, sollte die Substitution eines Ions durch ein anderswertiges drastische Auswirkungen haben, da die ursprüngliche kubische Punktsymmetrie des SE-Platzes gebrochen wird.

Es wurden die Pr- und Er-Verbindungen ausgewählt, da hier die Kristallfelder der binären Randverbindungen gut bekannt sind /1/ und weiterhin zwei deutlich unterschiedliche Fälle vorliegen: PrTl_3 und PrPb_3 haben extrem verschiedene, ErTl_3 und ErPb_3 praktisch identische Kristallfelder. Die Proben wurden am Flugzeitspektrometer IN4 untersucht. Flugzeitspektren der Er-Mischkristalle bei tiefen Temperaturen sind in Fig.1 gezeigt. In allen Proben erkennt man mindestens zwei Neutronengruppen in Neutronenenergieverlust, die Kristallfelddanregungen aus dem Kristallfeldgrundzustand heraus zugeordnet werden. Man erkennt auf den ersten Blick, daß die Spektren einander sehr ähnlich sind. In der Tat kann man, wie in Fig.2 gezeigt, die Daten aller Mischkristalle zwanglos deuten, wenn man annimmt,

daß die Kristallfelder der Mischkristalle kubisch bleiben und daß die Stärke des Kristallfeldes linear zwischen den Randverbindungen interpoliert werden kann. Klarerweise sind diese Ergebnisse mit dem Punktladungsmodell unvereinbar. Auch eine Erweiterung des Punktladungsmodells in Metallen durch Abschirmeffekte, wie von Duthie und Heine /2/ vorgeschlagen, bringt keine zufriedenstellende Klärung, da man hier annehmen müßte, daß die mittlere Ladung der (Tl, Pb)-Ionen nicht, die Abweichung der Einzelladungen von dieser mittleren Ladung aber vollkommen durch die Leitungselektronen abgeschirmt wird. Unserer Meinung nach deuten die Ergebnisse darauf hin, daß man das Kristallfeld eher als Ligandenfeld im Sinne der Übergangsmetalle betrachten sollte. Das Kristallfeld ist dann allein durch die Liganden, das heißt durch die bindenden Orbitale zu den Nachbarionen, gegeben und damit in mindestens dem gleichen Maße durch Austauschkräfte wie durch klassische Multipolfelder bestimmt. In vorliegendem Fall müßte man nur noch den plausibel erscheinenden Schluß ziehen, daß das zusätzliche 6p-Elektron des Pb nicht an den bindenden Orbitalen teilnimmt, also die Symmetrie des Feldes unverändert läßt, sondern das Leitungsband auffüllt und damit die Hintergrundparameter wie z.B. die Gitterkonstante kontinuierlich ändert, um den linearen Verlauf der Kristallfeldstärke mit x zu erklären.

Referenzen:

- /1/ W. Groß, K. Knorr, A.P. Murani, K.H.J. Buschow:
Z. Physik B 37, 123 (1980);
/2/ J.C. Duthie, V. Heine: J. Phys. F 9, 1349 (1979)

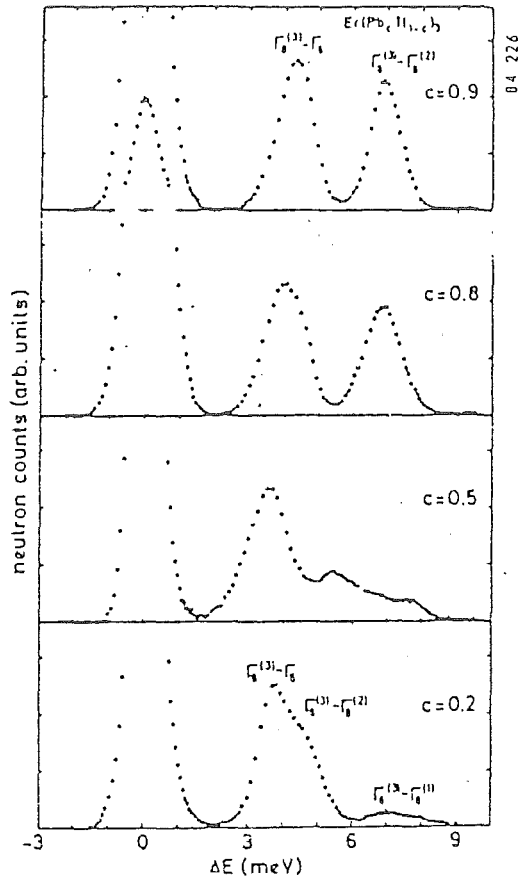


Fig.1:
Neutronenstreuungsspektren an
 $\text{Er}(\text{Tl}_{1-c}\text{Pb}_c)_3$ bei $T=10\text{K}$

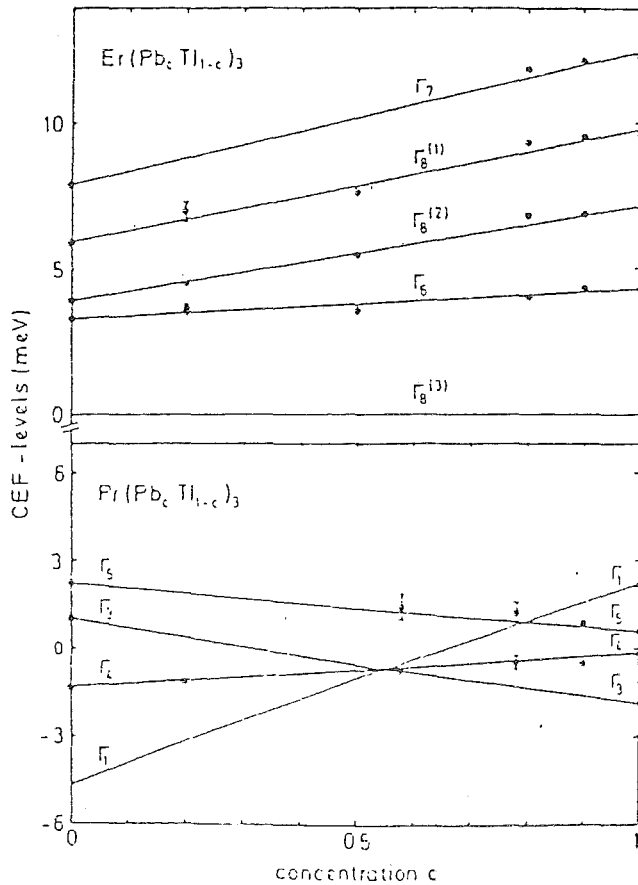


Fig.2:
Die Energien der Kristallfeld-
niveaus als Funktion des
Mischungsverhältnisses bei An-
nahme einer linearen Interpo-
lation der Kristallfeldstärke
zwischen $c=0$ und $c=1$ (ausge-
zogene Linien). Meßdaten sind
als Punkte eingetragen

Ternäre Hydride des Platins

W. Bronger

Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen

Ternäre Metallhydride $A_x M_y H_z$ mit $A \hat{=}$ Alkalimetall und $M \hat{=}$ Übergangsmetall sind bisher kaum bekannt. Untersucht wurden neben K_2ReH_9 und K_2TcH_9 nur Hydride mit Lithium.

Eigene Untersuchungen über das System Li/Pt/H zeigten, daß durch Umsetzungen von Lithiumhydrid mit Platin bei einem Molverhältnis von 1:1 im Temperaturbereich um 600 °C die Synthese eines Hydrids gelingt, das bei Raumtemperatur die Grenzzusammensetzung $LiPtH_{0,66}$ besitzt. Die bisher durchgeführten Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente - letztere wurden mit deuterierten Proben durchgeführt - ergaben eine Struktur, in der Platin- und Lithiumatome eine schichtweise geordnete, hexagonal dichte Kugelpackung bilden (vergl. Abb. 1a) und die Wasserstoffatome alternierend jeweils in jede zweite Tetraederlückenschicht eingebaut sind (vergl. Abb. 1b).

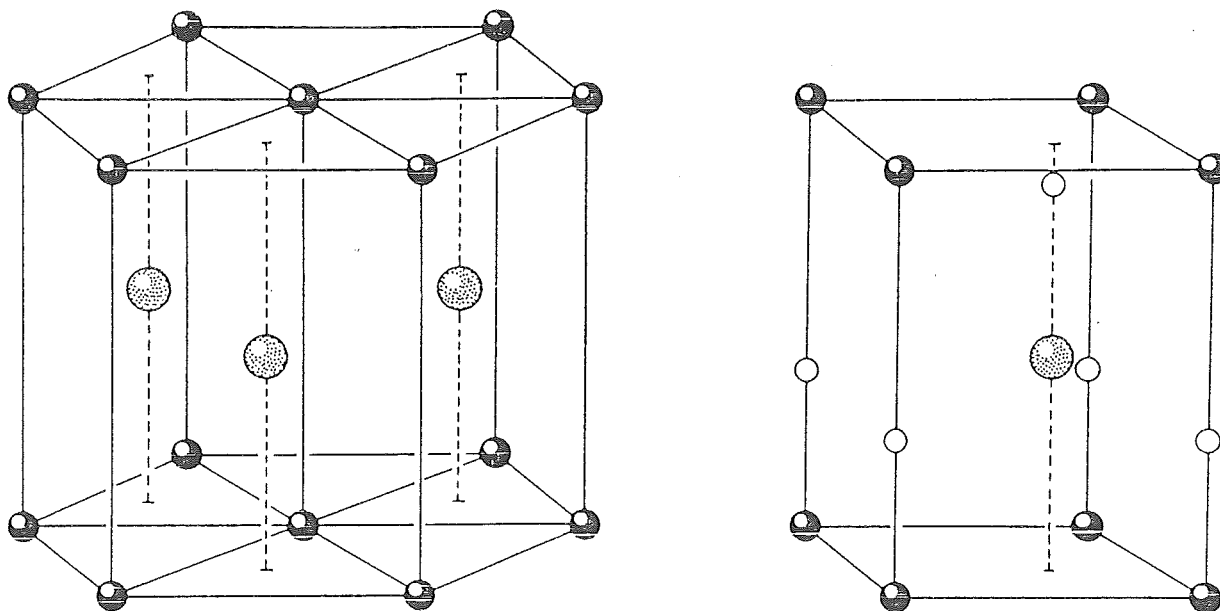


Abb. 1: links (1a) Anordnung der Lithium- und Platinatome in $LiPt$; rechts (1b) zusätzlich die Deuteriumlagen in $LiPtD_{0,66}$; gepunktete Kreise bedeuten die Alkaliatome, gefüllte die Platinatome, offene Deuteriumlagen.

Tabelle 1 enthält die Lage- und Temperaturparameter, Tabelle 2 interatomare Abstände.

Tabelle 1 Lage- und Temperaturparameter für $\text{LiPtD}_{0,66}$
Raumgruppe $P3m1$, Nr. 156

					B
1 Pt	in (1a)	O; O; z	mit z = 0		$0,850 \text{ \AA}^2$
1 Li	in (1b)	$1/3$; $2/3$; z	mit z = $1/2$		$0,225 \text{ \AA}^2$
0,33 D1	in (1a)	O; O; z	mit z = 0,370		$3,550 \text{ \AA}^2$
0,33 D2	in (1b)	$1/3$; $2/3$; z	mit z = 0,905		$4,249 \text{ \AA}^2$

Tabelle 2 $\text{LiPtD}_{0,66}$, Interatomare Abstände

[Å]		[Å]	
Li - Li	2,728	Li - D1	1,668
Pt - Li	2,635	Li - D2	1,712
Pt - Pt	2,728	Pt - D1	1,564
		Pt - D2	1,625

Inwieweit ein Einbau von Wasserstoffatomen unter Einbeziehung der dicht benachbarten Tetraederlücken in $0 \ 0 \ \bar{z}$ und $1/3 \ 2/3 \ \bar{z}$ bzw. eine vollständigere Auffüllung der besetzten Tetraederlücken in Richtung der Grenzzusammensetzung LiPtH_2 möglich ist, sollen Versuche unter erhöhtem H_2 -Druck zeigen.

Thermische Auf- und Abbauprobversuche lieferten Enthalpie- und Entropiewerte, die eine Einordnung dieses Hydrids zwischen den "salzartigen" Hydriden und den "metallischen" Hydriden erkennen läßt. In entsprechenden ternären Hydriden mit den schwereren Alkalimetallen sollten die salzartigen Eigenschaften schon so weit ausgeprägt sein, daß neben fehlenden Phasenbreiten "normale" Oxidationsstufen für die Platinmetallatome auftreten.

Untersuchungen über das System Na/Pt/H führten zu einer rotvioletten Verbindung der Zusammensetzung Na_2PtH_4 . Die Synthese gelingt durch Umsetzungen von NaH mit Pt unter H_2 im Temperaturbereich zwischen 280 und 310 °C. Die Verbindung reagiert sehr empfindlich mit Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Röntgenographische Untersuchungen nach dem Guinier-Simon-Verfahren führten zu einer tetragonalen Metrik der Elementarzelle mit $a = 5,274(2) \text{ \AA}$ und $c = 6,788(3) \text{ \AA}$ und zur Bestimmung der Platin- und Natriumlagen. Um die Positionen der Wasserstoffatome bestimmen zu können, wurden wiederum Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. Dabei erfolgte die Darstellung des benötigten Na_2PtD_4 analog zum Hydrid. Für das Deuterid ergaben sich folgende Gitterkonstanten: $a = 5,2548(9) \text{ \AA}$, $c = 6,7509(14) \text{ \AA}$. Tabelle 3 enthält Parameterwerte, Tabelle 4 die Atomabstände.

Tabelle 3: Na_2PtD_4 , Struktur- und Profilparameter

a	5,2548(9) \AA			
c	6,7509(14) \AA			
Raumgruppe	I4/mmm			
Na in 4d	0	0,5	0,25	$B = 1,5(4) \text{ \AA}^2$
Pt in 2a	0	0	0	$B = 1,5(3) \text{ \AA}^2$
D in 8h	0,2206(8)	0,2206	0	$B = 3,2(3) \text{ \AA}^2$
U, V, W	13191(1400), -5639(1500), 1441(370)			

Die Parameter U,V,W charakterisieren die Halbwertsbreite H eines Reflexes in Abhängigkeit vom Streuwinkel nach der Gleichung $H^2(\theta) = U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W$

Tabelle 4: Na_2PtD_4 , Atomabstände in [\AA]

Pt - D	1,639(4)	4x
Na - D	2,519(3)	8x
Na - Pt	3,123(1)	4x
Na - Na	3,376(1)	2x
	3,716(1)	4x
D - D	2,318(8)	2x
	2,936(8)	2x

Na_2PtH_4 ist diamagnetisch. Die gemessene Suszeptibilität entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit dem aus den Inkrementen berechneten Wert.

Die für Na_2PtH_4 gefundene Atomanordnung repräsentiert einen neuen Strukturtyp. Als charakteristische Baueinheiten treten qua-

dratisch planare PtH_4^{2-} -Gruppen auf (vergl. Abb. 2a). Die Struktur ist eng verwandt mit dem K_2PtCl_4 -Typ (vergl. Abb. 2b). Der Unterschied zwischen beiden Atomanordnungen besteht darin, daß die PtX_4^{2-} -Baugruppen im K_2PtCl_4 -Typ in Richtung der c-Achse übereinander liegen, während sie im Na_2PtH_4 -Typ auf Lücke gepackt sind. Bedingt dadurch resultiert eine Verdoppelung der c-Achse beim Übergang vom K_2PtCl_4 - zum Na_2PtH_4 -Typ.

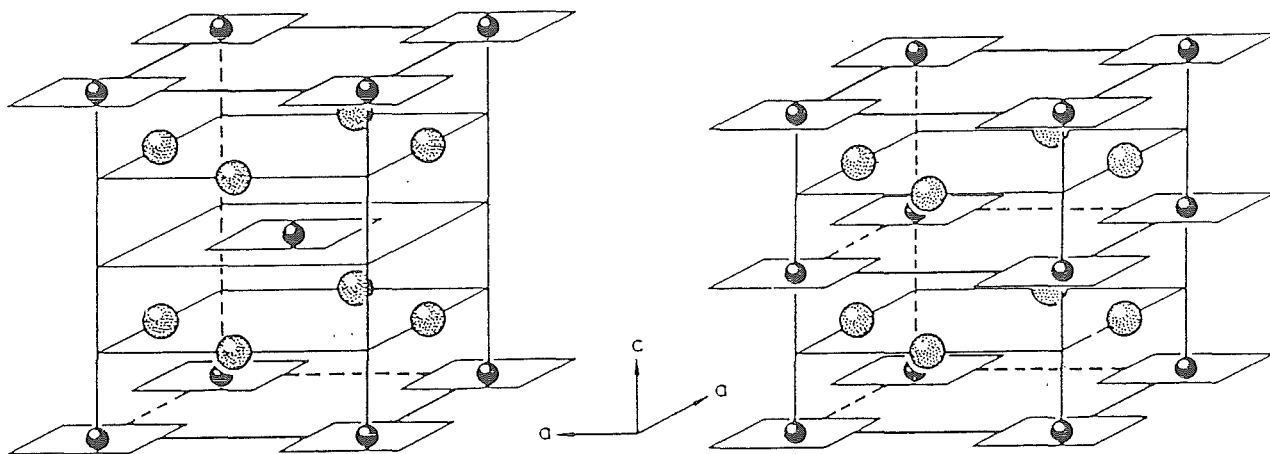


Abb. 2: links (2a) Atomanordnung im Na_2PtD_4 , die Ecken der um die Platinatome gezeichneten Quadrate sind durch Deuteriumatome besetzt; rechts (2b) die Struktur von K_2PtCl_4 , die Symbole entsprechen 2a, zum Vergleich ist die c-Achse verdoppelt.

Erste Anhaltspunkte für das Verstehen der relativen Stabilität der Strukturtypen des K_2PtCl_4 und des Na_2PtH_4 liefern Berechnungen des elektrostatischen Anteils der Gitterenergien. Hierbei zeigte sich, daß für jeden Wert des einzigen freien Lageparameters x , der für die Punktlagenbesetzung der Anionen gegeben ist, im Bereich $0,15 < x < 0,25$ sowie für jeden Wert des c/a -Verhältnisses im Bereich $0,8 < c/a < 1,3$ der Na_2PtH_4 -Typ gegenüber dem K_2PtCl_4 -Typ begünstigt ist. Eine Erklärung für das Auftreten des

K_2PtCl_4 -Typs ist offensichtlich über die Annahme zusätzlicher energieliefernder Wechselwirkungen zwischen den d^8 -Atomen gegeben. Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den Anionen PtH_4^{2-} und $PtCl_4^{2-}$ bedingen, daß die Elektronendichte ober- und unterhalb der planaren Anionen im Falle des Hydrids diffuser (sog. nephelauxetischer Effekt) und damit in Richtung der c -Achse geringer ist. Dies bedeutet eine Begünstigung der K_2PtCl_4 -Struktur im Falle des Halogenidliganden, da hier die hohe Elektronendichte in Richtung der c -Achse den Einbau positiver Ionen in dieser Richtung energetisch günstig erscheinen läßt.

Im System K/Pt/H fanden wir eine dem Natriumhydridoplatinat analog zusammengesetzte Verbindung K_2PtH_4 . Die Synthese gelingt bei $350^\circ C$. Die Struktur, soweit sie sich auf die Positionen der Kalium- und Platinatome bezieht, zeigt die gleiche Anordnung, nur führt das größere c/a -Verhältnis von 1,41 zu einer kubischen Elementarzelle mit doppeltem Volumen, in der dann die Kalium- und die Platinatome eine der Calciumfluoritstruktur analoge Verteilung einnehmen (vergl. Abb. 3a). Die Wasserstoffatome, deren Anordnung über Neutronenbeugungsexperimente an der deuterierten Verbindung ermittelt wurden, sind statistisch auf Positionen ver-

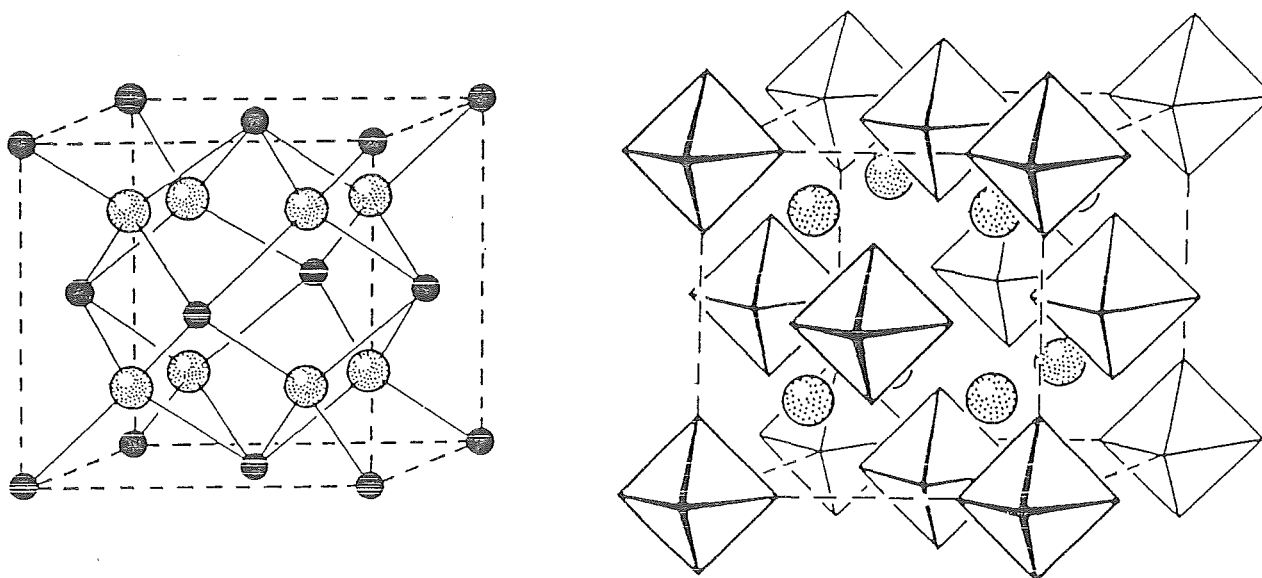


Abb. 3: links (3a) die Anordnung der Kalium- und Platinatome im K_2PtD_4 ; rechts (3b) die zusätzliche Angabe der Deuteriumlagen, die die Oktaederecken zu $2/3$ besetzen.

teilt, die die Platinatome oktaedrisch umgeben, so daß die Gesamtstruktur dem K_2PtCl_6 -Typ entspricht mit einer 2/3-Besetzung der Chlorpositionen (vergl. Abb. 3b). Die Verbindung ist diamagnetisch. Dies bedeutet, daß die Platinatome jeweils planar von vier Wasserstoffliganden umgeben sind. Ob diese planare Koordination innerhalb der gefundenen Oktaeder fixiert ist und die gefundene Statistik die Mittelung über eine Gleichgewichtigkeit der Anordnungen über alle drei Raumrichtungen bedeutet oder ob ein dynamisches Verhalten innerhalb der Oktaeder vorliegt, ist nicht entschieden. Weitere Informationen soll eine Tieftemperaturmodifikation liefern, die genaue Struktur ist noch unbekannt.

Literatur:

B. Nacken und W. Bronger,
Z. anorg. allg. Chemie 439, (1978) 29.

W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz und H. Spittank,
Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.

Lokale Defektstruktur von schnell
diffundierendem Deuterium in Niob

H. Dosch und J. Peisl, Sektion Physik der Ludwig Maximilians
Universität München, 8000 München 22

Deuterium wird im kubischen krz-Gitter von Niob auf Zwischen-
gitterplätzen eingebaut. Experimentelle Ergebnisse legen nahe,
daß Tetraeder-Plätze bevorzugt werden. Beim Einbau des Deu-
teriums werden die Nachbarmetallatome aus ihren Gleichgewichts-
lagen verschoben. Dies hat ein langreichweitiges Verschiebungs-
feld zur Folge. Aufgrund von Messungen der diffusen Streuung
von Neutronen- und Röntgenstrahlen in der Nähe von Bragg-Reflexen
(Huang-Streuung) weiß man, daß das langreichweitige Fernfeld
sich durch einen Kraftdipoltensor $P_{ij} = \delta_{ij} \cdot 3,4 \text{ eV}$ beschreiben
läßt, der wiederum durch Zentralkräfte auf nächste Nachbarn:
 $f_1 = 1 \text{ eV/\AA}$, $f_2 = 0.23 \text{ eV/\AA}$ beschrieben werden kann. Das lang-
reichweitige Verschiebungsfeld hat offenbar kubische Symmetrie,
obwohl die unmittelbare Umgebung des Defektes tetragonale Sym-
metrie besitzt.

Informationen über die Verzerrungen der unmittelbaren Defekt-
umgebung liefert die diffuse Streuung im Bereich zwischen den
Bragg-Reflexen (Zwischenreflexstreuung). Im folgenden berichten
wir über die Untersuchung der Gitterverzerrungen in unmittel-
barer Defektnähe mit Hilfe der kohärenten elastisch-diffusen
Neutronenstreuung.

Die defektinduzierte diffuse Streuintensität für eine geringe
Konzentration c von statistisch verteilten Defekten ist ge-
geben durch

$$I(\underline{K}) \sim c e^{-2L} \left\{ f_D e^{i\underline{K} \cdot \underline{r}_D} + i f \underline{K} \cdot \underline{u}(\underline{K}) \right. \\ \left. + f \sum_m^N e^{i\underline{K} \cdot \underline{r}_m} e^{i\underline{K} \cdot \underline{u}_{m-1} - i \underline{K} \cdot \underline{u}_m} \right\}^2$$

Dabei ist e^{-2L} der statische Debye-Waller-Faktor, f_D die Streu-
länge des Deuteriums, \underline{K} der Streuvektor und f die Streulänge
der Niobatome.

Der erste Term beschreibt die sog. Laue-Streuung, die Streuung der Deuteriumatome auf den Plätzen r_D . Der zweite lineare Term enthält die Fouriertransformierte $\tilde{u}(K)$ des Verschiebungsfeldes u_m Vektor der Metallatome. Der dritte Term beinhaltet im wesentlichen Beiträge der defektnahen Verzerrungen.

Die Messungen wurden am 3-Achs-Spektrometer IN2 am Hochfluß-Reaktor des ILL in Grenoble durchgeführt. Der inelastische Streubeitrag durch Gitterschwingungen konnte dabei experimentell durch den Analysator-Kristall abgetrennt werden. Abb. 1 zeigt ein typisches Ergebnis. Die offenen Dreiecke geben den Verlauf

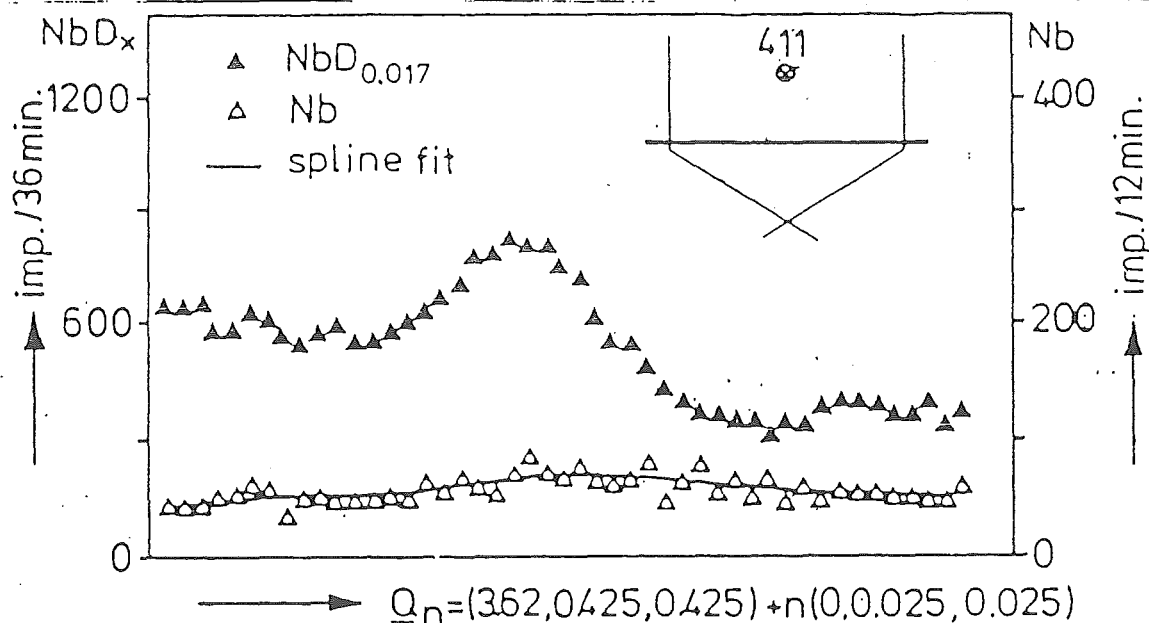


Abb.1: Rohdaten: Neutronen-Zwischenreflexstreuung an $NbD_{0.0170}$ (300K)

des schwachen inkohärenten Streubeitrags in reinem Niob wieder. Die vollen Dreiecke ergeben sich durch den zusätzlichen elastisch kohärenten Streubeitrag durch 1,7 At% D in Nb. In der Abbildung rechts oben ist der Weg im reziproken Gitter angegeben, längs dem die Messungen durchgeführt wurden. Eine Reihe weiterer Messungen wurde bei möglichst großem Streuvektor in der Umgebung von niedrigsymmetrischen reziproken Gitterpunkten durchgeführt.

Zur Interpretation der beobachteten Streuverteilung dienten Modellrechnungen. Die Verschiebungen der Niobatome wurden aus den Kräften f_1 und f_2 über die Gitter-Greens-Funktion berechnet.

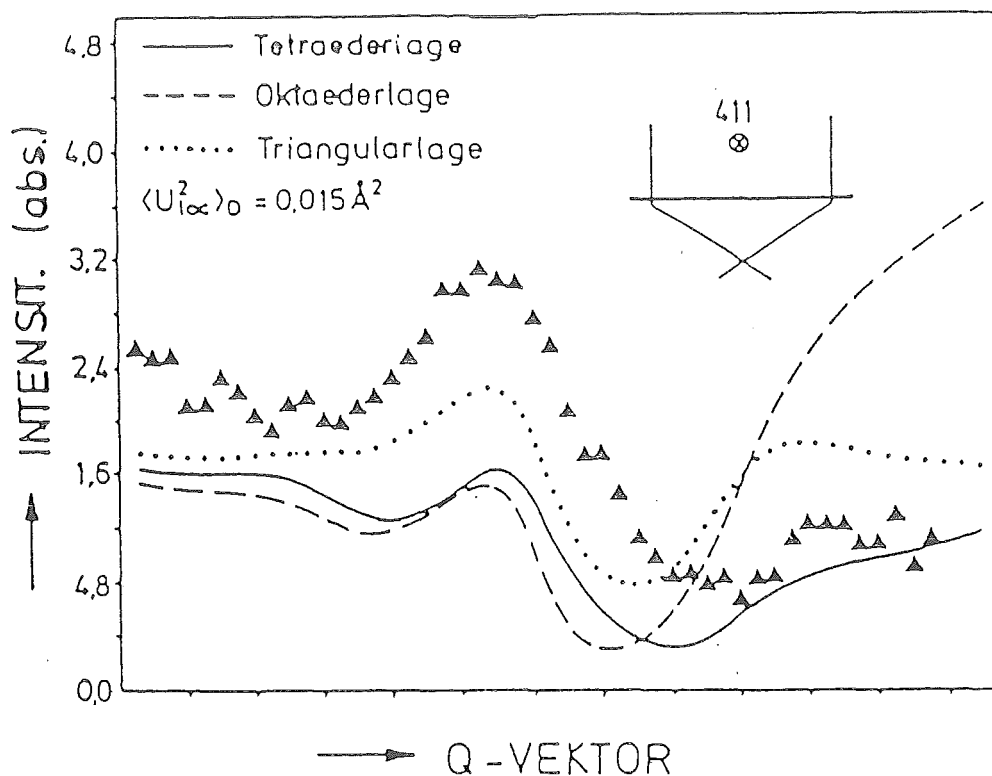


Abb. 2: Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für verschiedene Defektlagen

Abb. 2 zeigt die Ergebnisse solcher Rechnungen zusammen mit den experimentellen Werten. Die Rechnungen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß Deuterium auf Tetraeder-Lage, Oktaederlage oder Triangular-Lage eingebaut wird. Die Annahme eines Einbaus von D auf Oktaederlage scheidet in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen aus, während die anderen beiden Lagen grobe Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf zeigen. Eine quantitative Übereinstimmung ergibt sich jedoch in beiden Fällen nicht.

Es wurden nun für die Tetraederlage verschiedene Kraftmodelle ausprobiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 wiederum mit den experimentellen Daten verglichen. Wiederum erhält man keine gute Übereinstimmung. Stellenweise stimmen berechnete und experimentelle Streuintensitäten gut überein, mitunter ist die experimentell beobachtete Streuintensität jedoch doppelt so groß wie die berechnete.

Abb. 3: Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für Tetraederlage bei unterschiedlichen Kanalkraft-Modellen

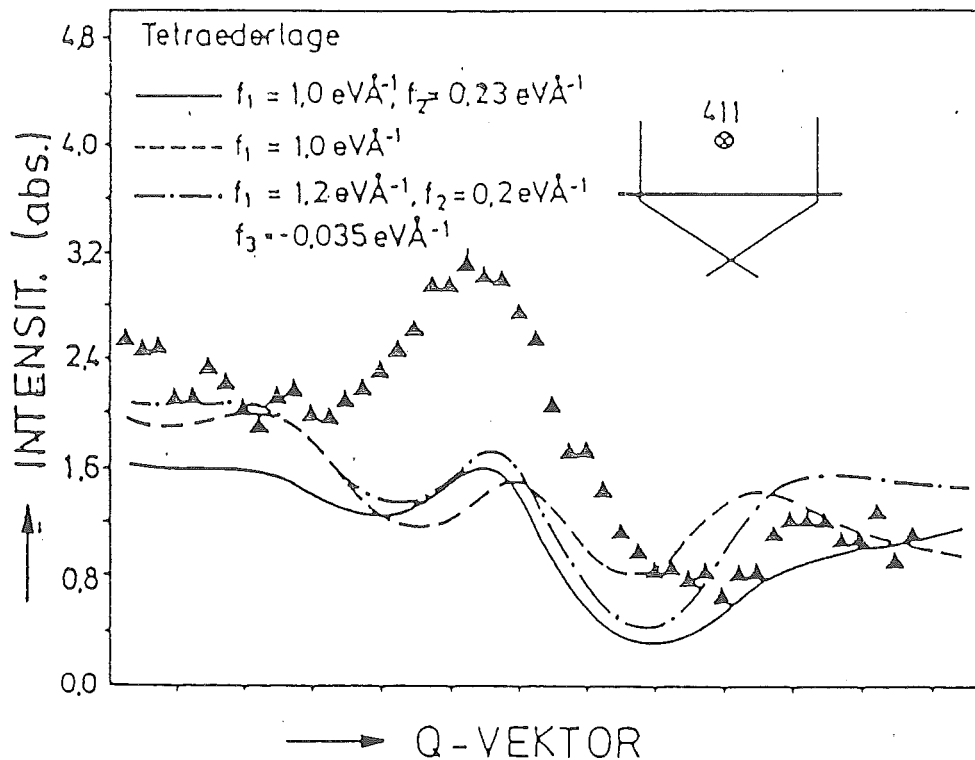
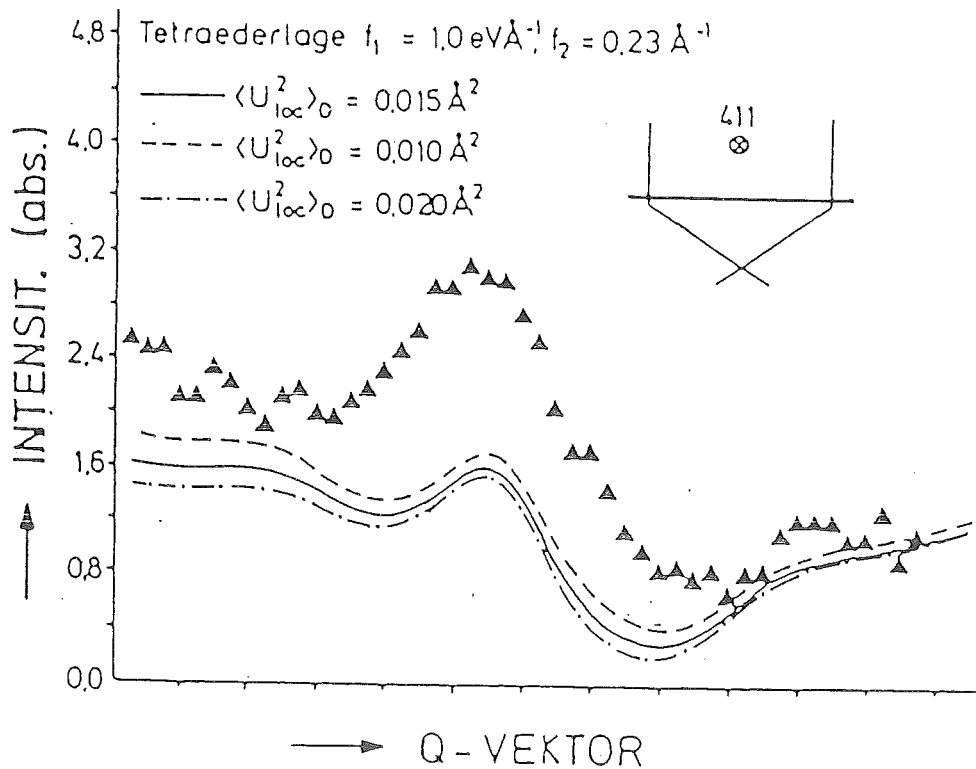


Abb. 4: Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für Tetraederlage bei unterschiedlichen lokalen Schwingungsamplituden.



Auch eine Variation der lokalen Auslenkungen der Deuterium-Atome bringt keine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung. Entsprechende Ergebnisse sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Mit den bisherigen Vorstellungen über die lokale Defektstruktur von Deuterium in Niob läßt sich offenbar keine Übereinstimmung der experimentellen Streuverteilung mit Modellrechnungen erzielen. Eine zufriedenstellende Beschreibung liefert folgendes Modell:

Deuterium wird auf Tetraederzwischengitterplätzen eingebaut und verzerrt das Gitter. Dieser Zustand entspricht der immobilen Phase in einem erweiterten Zwei-Zustandsmodell nach Lottner et al., J. Phys. Chem. Sol. 40, 557 (1979). In der mobilen Phase führt das Deuterium-Atom Diffusionssprünge über zwei Tetraederplätze aus. Es soll dabei eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Triangularplätzen haben. Die Relaxationszeiten für die Gitterverzerrungen liegen im Bereich der inversen Platzwechsel-frequenzen des Deuteriums. Das diffundierende D zieht somit eine Verzerrungswolke hinter sich her. Als einfachstes Kraftmodell wurden nur Kräfte auf erste Nachbarn $f_1 = 1.0 \text{ eV/\AA}$ angenommen. In der immobilen Phase führt dies zu einem Kraftdipoltensor $P_{ij} = \begin{pmatrix} 3 & 1,5 & 1,5 \end{pmatrix} \text{ eV}$. In der mobilen Phase sollen die Kräfte zeitlich relaxieren. $f_1(t) = f_1 \exp(-t/\tau)$. Dies führt bei richtiger Mittelung zu einem Kraftdipoltensor $P_{ij} = \begin{pmatrix} 3,7 & 3,4 & 3,1 \end{pmatrix} \text{ eV}$. Die aufgrund dieses Modells berechneten Streuintensitäten haben als offenen Parameter die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des D in der immobilen bzw. mobilen Phase. Unter der Annahme, daß sich D zu 20% in der immobilen Phase und bis zu 80% in der mobilen Phase befindet, erhält man optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Einen Vergleich zeigt Abb.5. Hier sind die im Zwei-Zustandsmodell benötigten Streuintensitäten für mobiles D auf Tetraederplatz sowie mobiles D auf Tetraeder- bzw. Triangular-Platz wiedergegeben. Die durchgezogene Kurve stellt die optimale Anpassung an das Zwei-Zustandsmodell dar.

Die hier erstmals beobachtete Relaxation von Gitterverzerrungen aufgrund der schnellen Bewegung der Defekte legt eine quasi-

elastische Verbreiterung der Energie der gestreuten Neutronen nahe. Der Vergleich von Messungen bei 300 K und 480 K deutet eine Verbreiterung der beobachteten Linien an, die ihre Ursache in der Bewegung der verzerrenden Defekte haben könnte. Ebenso wurde eine Änderung der hier beobachteten diffusen Streuintensität bei hoher Temperatur beobachtet. Weitere Messungen sind hierzu jedoch erforderlich.

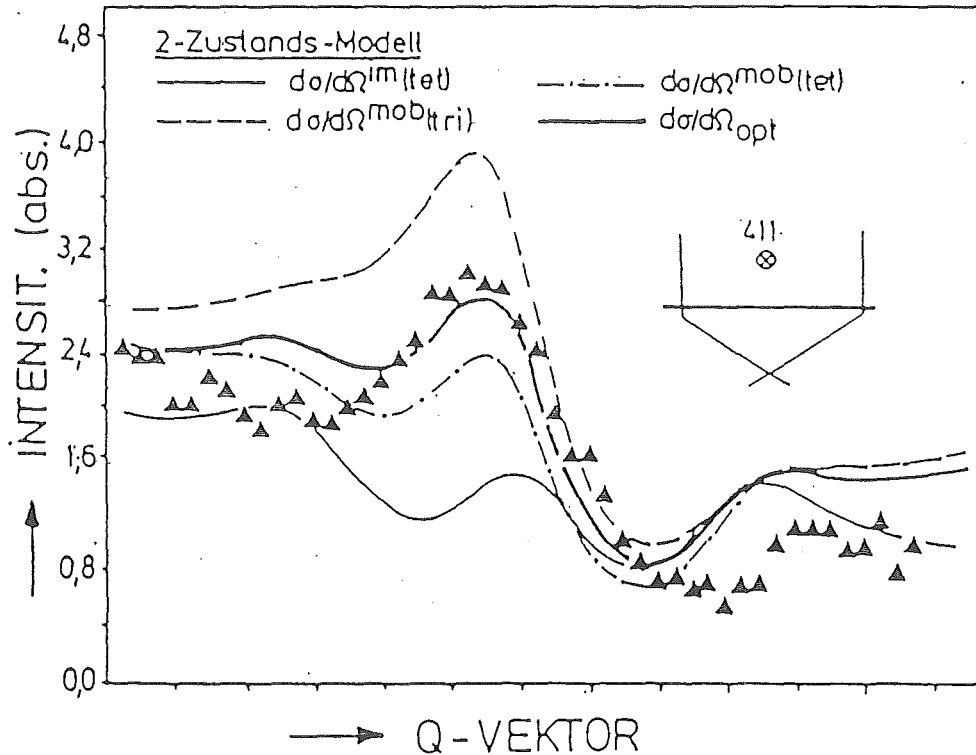


Abb. 5: Vergleich der experimentellen Werte mit den Ergebnissen aus dem Zwei-Zustands-Modell

Nachweis der inkomensurablen Phase von AlPO_4
mit elastischer Neutronenstreuung

H. Arnold, J. Bethke, G. Eckold, Th. Hahn
Institut für Kristallografie der RWTH-Aachen

Quarz und das isotype AlPO_4 haben viele physikalische Eigenschaften gemeinsam, besonders die Symmetrieänderung beim α - β Phasenübergang bei 853 K und die Mikrodomänenstruktur in der Nähe der Umwandlung (van Tendeloo /1/). Im Quarz gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Bildung einer inkomensurablen Überstruktur nahe der α - β Umwandlung. Aslanyan et al. /2/ weisen darauf hin, daß die Kopplung der optischen Softmode mit den akustischen Moden eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der modulierten Struktur spielt. Eine solche inkomensurable Phase wurde von Dolino et al /3,4/ gefunden. Im Rahmen dieses Projektes sollte untersucht werden, ob es unter den III-V-Analoga des Quarzes ebenfalls solche mit inkomensurablen Phasenübergängen gibt. Besonders geeignet hierfür ist das AlPO_4 , das sich in großen Einkristallen züchten läßt und letztlich auch aus diesem Grund für spezielle technologische Anwendung als Quarzersatz interessant ist (Chang et al /5/).

Wir berichten über elastische Neutronenstreuexperimente an der intermediären inkomensurablen Phase in AlPO_4 , die in einem Temperaturbereich von ca. 2 K zwischen der α - und der β -Phase stabil ist. Die Messungen wurden am Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Reaktor FRJ-2 in Jülich durchgeführt. Die Kollimation betrug 0.25° . Die hochperfekten nadelförmigen Kristalle wurden unter hydrothermalen Bedingungen gezüchtet und hatten eine typische Größe von $2.5 \times 2.5 \times 20 \text{ mm}^3$. Satellitenreflexe wurden in verschiedenen Brillouin Zonen beobachtet.

Große Strukturfaktoren zeigten insbesondere Satelliten, deren Modulationsvektor \underline{q} senkrecht zum reziproken Gittervektor \underline{Q} lag (Abb. 1). Die Temperaturabhängigkeit der Satellitenposition ist in Abb. 2 dargestellt und beweist den inkommensurablen Charakter der Zwischenphase.

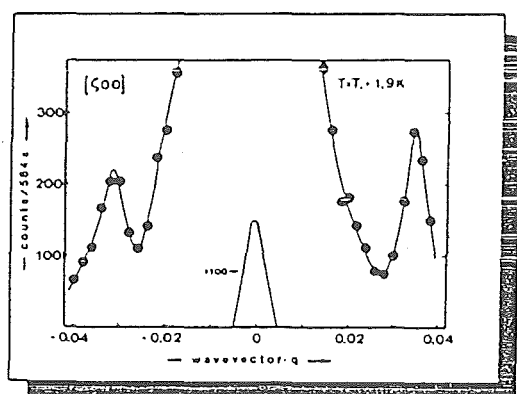


Abb. 1: Beispiel eines Scans mit $\nu = 0$, $\underline{Q} \approx (1+q, -2, 0)$ bei ca. 855 K (1.9 K oberhalb des Lock-in Überganges)

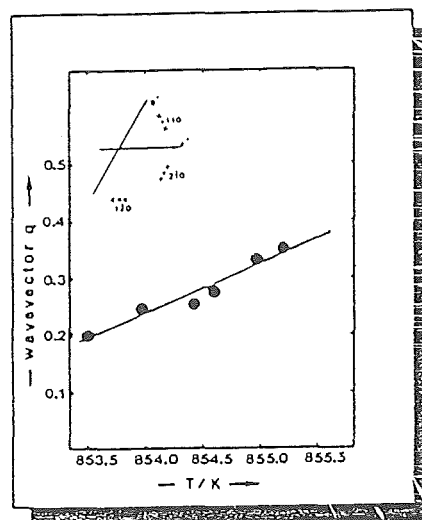


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der Satellitenposition

In einem Temperaturintervall von etwa 2 K zeigen die Satelliten eine Verschiebung des Modulationsvektors von $q \approx .02$ bis $q \approx .035$.

Die Stärke der beobachteten Satelliten und insbesondere die Auslöschung an Stellen, wo der Modulationsvektor parallel zum Streuvektor liegt, weisen darauf hin, daß es sich um eine transversal modulierte Phase handelt.

/1/ G. Van Tendeloo, J. van Landuyt, S.A. Amelinckx

Phys. Stat. Sol. (a) 33, 723 (1976)

/2/ T.A. Aslanyan, AP. Levanjuk, M. Vallade, J. Jajzerowicz

J. Phys. C 16, 6705 (1983)

/3/ G. Dolino, J.P. Bachheimer, C.M.E. Zeyen, Solid State Commun. 45, 295 (1983)

/4/ G. Dolino, J.P. Bachheimer, B. Berge, C.M.E. Zeyen, J. Physique 45, 361 (1984)

/5/ Z.P. Chang, G.P. Barsch, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics 23, 127 (1976)

GITTERDYNAMIK

Rotationstunneln gekoppelter Gruppen

A. Heidemann

Rotationstunneln kleiner Moleküle, Molekülgruppen und Ionen wie z.B. CH_4 , CH_3 and NH_4^+ in Festkörpern wurde in den vergangenen Jahren in großem Umfang mit inelastischer, hochauflösender Neutronenspektroskopie untersucht¹. Zur theoretischen Beschreibung dieser Bewegungen setzte man bisher den Einteilchencharakter der Rotationszustände voraus. Kopplungseffekte zwischen den Gruppen können jedoch erwartet werden in Systemen mit kleinen Abständen zwischen den Gruppen. Das Potential, das die Bewegung einer Gruppe bestimmt, besteht aus Termen, die erzeugt werden durch die im Wesentlichen statischen Atome in Kristallgitter, und aus Termen, die basieren auf der winkelabhängigen Wechselwirkung mit anderen Gruppen. Die Einteilchenbeschreibung ist gerechtfertigt, wenn Terme der ersten Art dominieren.

Wir berichten über Experimente, bei denen Kopplungsphänomene beobachtet worden sind. Drei Systeme wurden untersucht:

1. Methylgruppen in Lithium - und Mangan - Azetat^{2,3}
2. Methan, CH_4 in Phase II⁴.

Die Messungen wurden am ILL mit den Spektrometern IN5, IN10 und IN13* durchgeführt. Probertemperaturen bis 40 mK wurden erreicht. Aus einem Vergleich der Azetat-Daten mit einem mikroskopischen Modell eines Systems zweier gekoppelter CH_3 -Gruppen ergeben sich Werte für die Grösse des Einteilchen - und des Wechselwirkungs-Potentials. In Lithium - Azetat manifestiert sich die Methyl-Methyl-Wechselwirkung

*in Zusammenarbeit mit Garching, Julich, McMaster (Kanada) und Nottingham (G.B.)

direkt sichtbar in Neutronen - Spektrum (Abb. 1): Anstelle eines Paares inelastischer Linien treten drei Paare auf. In Mangan-Azetat und Methan lassen sich Kopplungseffekte aus der anormalen Temperaturabhängigkeit der Spektren ablesen: Sowohl die Linienlage als auch die Linienbreite und Linienform ändern sich bei Temperaturen unterhalb von 4 K (Abb. 2). Die Methan-Ergebnisse werden interpretiert mit einem phänomenologischen Modell basierend auf einer Mischung aus den drei Spin-Symmetrie-Typen A, T und E. Sowohl bei Mangan-Azetat als auch bei Methan beobachtet man selbst bei den tiefsten, erreichten Temperaturen eine endliche Linienbreite, deren Ursache bis jetzt nicht geklärt ist.

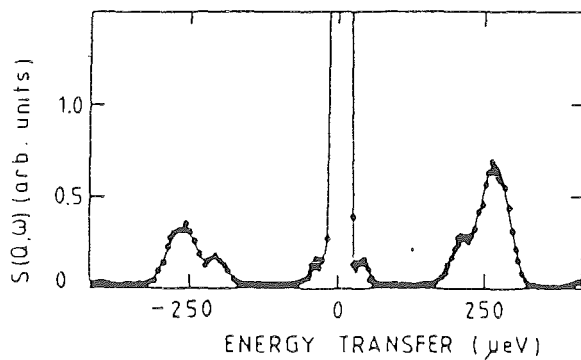


Abb. 1

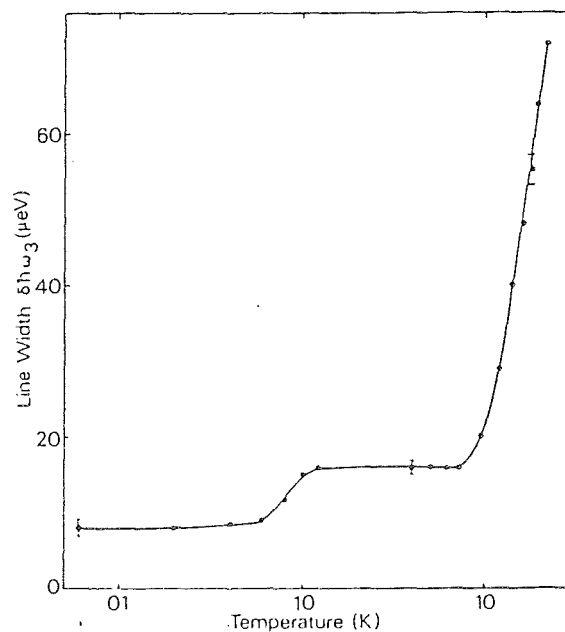
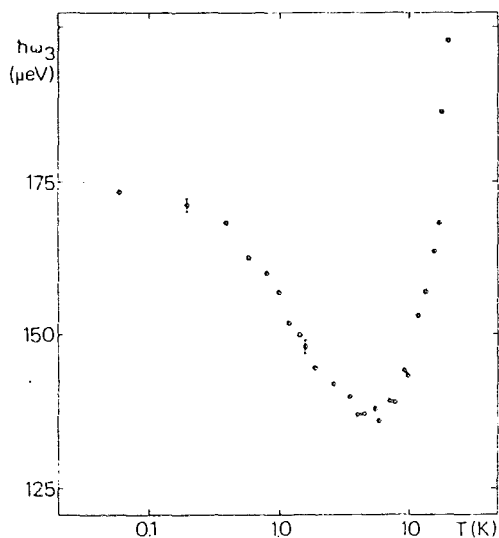


Abb. 2

1. W. Press, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 92, Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1981.
2. S. Clough, A. Heidemann, A.H. Horsewill, M.N.J. Paley, Z. Phys. B55, 1 (1984).
3. A. Heidemann, S. Clough, P.J. McDonald, A.H. Horsewill, K. Neumaier, Z. Phys. B, im Druck.
4. A. Heidemann, K.J. Lushington, J.A. Morrison, K. Neumaier, W. Press, J. Chem. Phys., im Druck.

A. Hüller

Institut für Theoretische Physik I
der Universität Erlangen- Nürnberg

Tunnelspektren und Festkörperpotentiale

Für die Rotationswellenfunktionen von Tetraedermolekülen haben wir nichtüberlappende pocket-states entwickelt, die zusammen mit freien Wellenfunktionen Tunnelspektren bis zu hohen Potentialen beschreiben sollen. Darüberhinaus wurden Rechnungen für gekoppelte CH_3 -Gruppen durchgeführt.

Phasenumwandlungen in $K(\text{Zn,Mn})\text{F}_3$ -Mischkristallen

N. Lehner^{a)}, H. Rauh^{b)}, G. Eckold^{c)}, W. Kullmann^{b)}, R. Geick^{b)} und G. Heger^{d)}

a) Institut Laue-Langevin, Grenoble

b) Physikalisches Institut der Universität Würzburg

c) IFF der KFA Jülich und Inst. f. Kristallographie RWTH Aachen

d) Inst. f. Angew. Kernphysik I, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Unter den Fluoridperowskiten gehört KMnF_3 zu denjenigen, die eine Reihe von strukturellen Phasenumwandlungen infolge von Verkantungen der MnF_6 -Oktaeder aufweisen, neben einer relativ komplizierten antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen. KZnF_3 andererseits zeigt weder strukturelle Phasenumwandlungen noch eine magnetische Ordnung. Allerdings ergibt sich aus der anomalen Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Phonons (R_{15}^-) bei KZnF_3 eine Tendenz zur Instabilität gegenüber Oktaederrotationen /1/. Die Untersuchung von $\text{KMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$ Mischkristallen ist nun deshalb von Interesse, weil die Übergangstemperaturen der einzelnen Phasenübergänge sich entsprechend der Zn^{2+} -Konzentrationen x verschieben sollten. Einmal sollte sich der mit der Kondensation der R_{15}^- -Mode verbundene Phasenübergang bei entsprechenden Zn^{2+} -Konzentrationen zu so tiefen Temperaturen verschieben lassen, daß Quanteneffekte auftreten. Zum anderen liegen im reinen KMnF_3 drei Phasenumwandlungen im Bereich um 90 K dicht beieinander ($T_{C2} = 91.5$ K, $T_N = 88$ K, $T_{C3} = 81.5$ K), von denen der erste (91.5 K) einer Kondensation der M_2 -Mode zugeschrieben wird. Bekanntlich ist der Zweig mit der R_{15}^- -Mode und der M_2 -Mode im kubischen KMnF_3 zwischen M und R dispersionslos und scheint gleichmäßig mit abnehmender Temperatur weichzuwerden /1,2/. Dies deutet daraufhin, daß die in Ebenen stark verknüpften Oktaederrotationen wenig Phasenkorrelation zwischen benachbarten Ebenen haben. Es ist nun zu erwarten, daß die Abhängigkeit der Übergangstemperaturen (T_{C2} , T_N , T_{C3}) von der Zn^{2+} -Konzentration in den Mischkristallen verschieden sind. Daher hätte man mit dem Mischkristall eine Probe mit der gleichen Folge von Phasenübergängen, die jedoch temperaturmäßig weiter auseinanderliegen. Auch die Frage einer Kopplung der magnetischen Wechselwirkungen (T_N) und der Oktaederrotationen (T_{C1} , T_{C2}) kann hier von Bedeutung sein.

Als ersten Schritt zur Lösung dieser Fragen wurde ein $\text{KMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{F}_3$ (20% Zn^{2+}) Mischkristall mittels elastischer und inelastischer Neutronen-

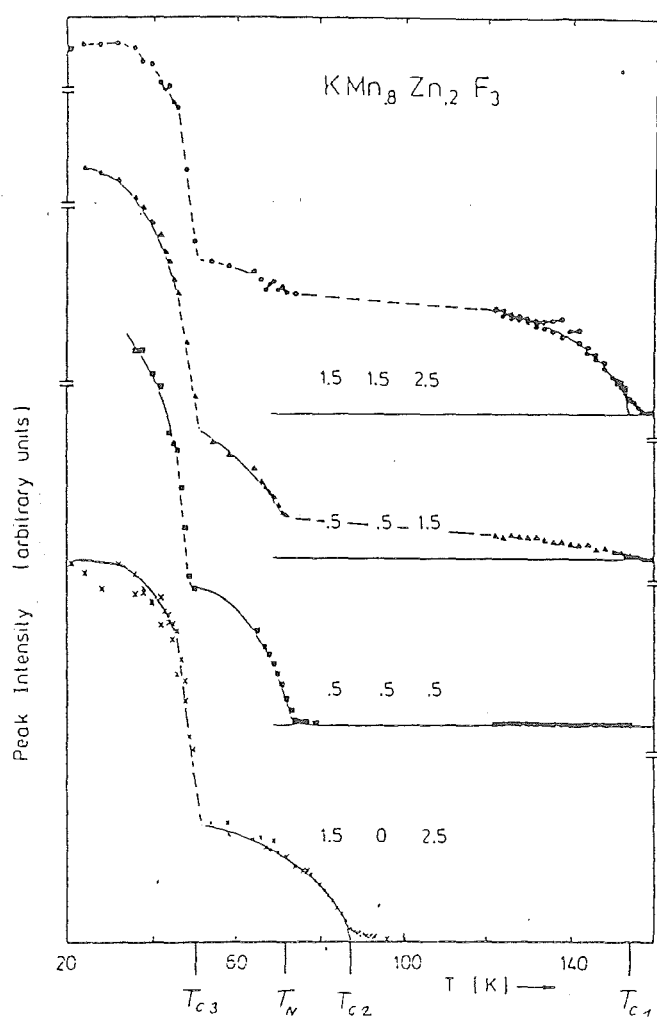


Fig.1: Phasenübergänge in $\text{KMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{F}_3$

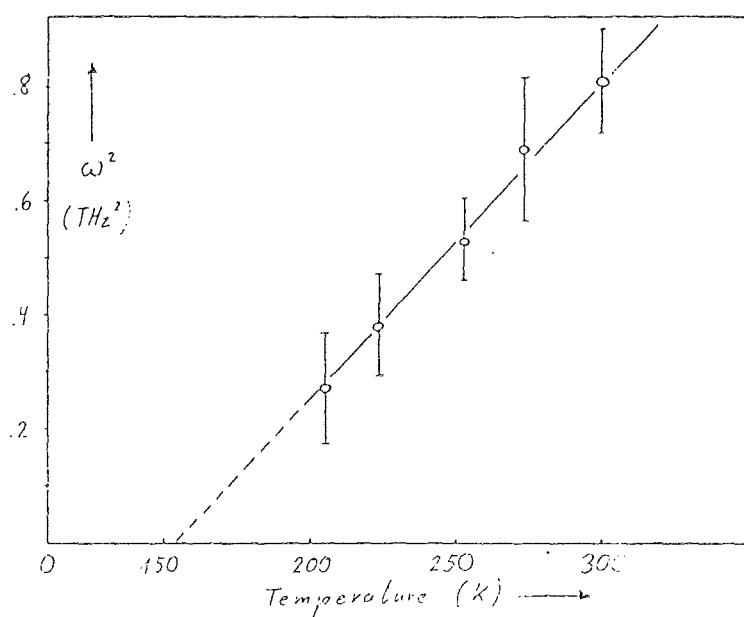


Fig.2: Quadrat der Frequenz der R_{15} -Mode

streuung untersucht, und zwar an den Dreiachsen-spektrometern UNIDAS und TASKO am FRJ2 Reaktor in Jülich bzw. am Orphee-Reaktor in Saclay sowie mittels des D10 am HFR in Grenoble. Das Diffraktometer wurde dazu benutzt, die Intensitäten von Überstruktur-Reflexen an ausgewählten R- und M-Punkten zu messen, um die Phasenübergangstemperaturen für den Mischkristall zu bestimmen. Aus den Meßergebnissen in Fig. 1 erhält man folgende Werte $T_{C1} = 156\text{K}$, $T_{C2} = 87\text{K}$, $T_N = 72\text{K}$ und $T_{C3} = 50\text{K}$. In der Tat liegen im Mischkristall T_{C2} , T_N und T_{C3} weiter auseinander.

Mit den Dreiachsenspektrometern wurde einmal die R_{15} -Mode und deren Temperaturabhängigkeit gemessen. Wie bei KMnF_3 ergibt sich auch beim Mischkristall $\text{KMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{F}_3$ eine lineare Abnahme von ω^2 für diese Mode mit sinkender Temperatur (Vergl. Fig. 2). Diese

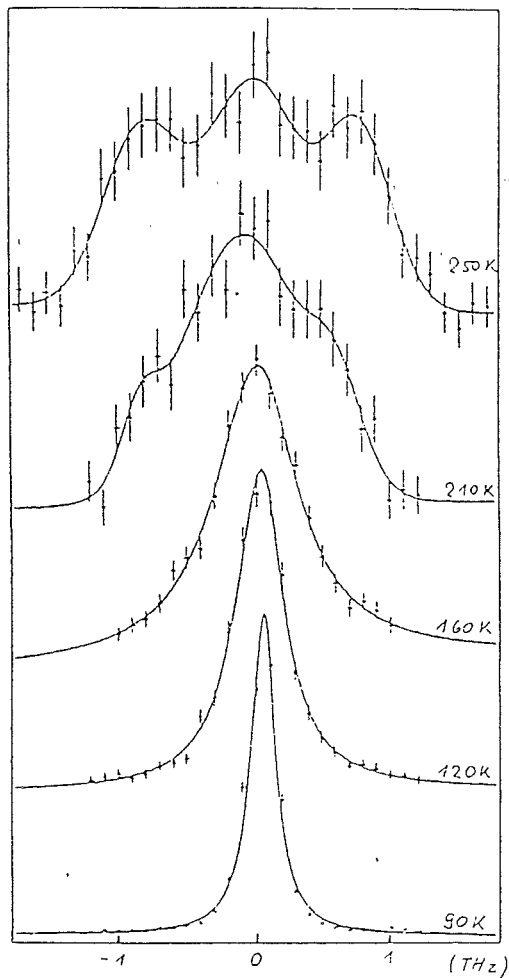


Fig.3: Typische Energieverteilungen am M-Punkt für verschiedene Temperaturen.

Gerade $\omega^2 = f(T)$ schneidet die Temperaturachse bei $T_{C1} = 156$ K. Weiterhin wurde die Temperaturabhängigkeit der M_2 -Mode untersucht. Zwischen Zimmertemperatur und 250 K ($T_{C1} + 100$ K) wird die Abnahme der Frequenz der M_2 -Mode im Vergleich zur R_{15}^- -Mode deutlich geringer. Allerdings läßt sich die M_2 -Mode nur bis zum Phasenübergang bei 156 K deutlich verfolgen, weil hier und bei tieferen Temperaturen der noch als Schulter sichtbare Phononenpeak in einer zentralen Komponente aufgeht, deren Ursache noch nicht restlos geklärt ist. Es bleibt als Fazit, daß sich die Frequenz der M_2 -Mode nicht wie die der R_{15}^- -Mode bis hin zu relativ kleinen Werten beim Weichwerden des Phonons verfolgen läßt, was wohl auch auf einer Restabilisation der M_2 -Mode bei T_{C1} zurückzuführen ist. Allerdings reicht

der Platz dieser kurzen Zusammenfassung nicht aus, um alle Deutungen und Schlußfolgerungen zu den hier dargestellten, experimentellen Ergebnissen im einzelnen zu diskutieren und um auch den Vergleich mit den analogen Ergebnissen in $KMnF_3$ durchzuführen.

Literaturverzeichnis

- /1/ N. Lehner, H. Rauh, K. Strobel, R. Geick, G. Heger, J. Bouillot, B. Renker, M. Rousseau und W.G. Stirling; J Phys. C15, 6545 (1982)
- /2/ K. Gesi, J.D. Axe, G. Shirane und A. Linz; Phys. Rev. B 5, 1933 (1972)

Gitterdynamik von Gerüststrukturen

G. Eckold, Th. Hahn, B.O. Hildmann

Institut für Kristallographie der RWTH Aachen

Die Substanzen $M\text{LiSO}_4$ mit $M = \text{K}, \text{Cs}, \text{ND}_4$ gehören zur Klasse der Tetraedergerüststrukturen. SO_4 und LiO_4 Tetraeder sind dabei über alle vier Ecken verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in dem die Teilchen M eingelagert sind. Je nach Anordnung und Orientierung der einzelnen Tetraeder kann man verschiedene Strukturtypen unterscheiden. So gehört KLiSO_4 bei Zimmertemperatur zum Tridymit-Typ, während die Zimmertemperaturphasen von CsLiSO_4 und ND_4LiSO_4 zum $Icmm$ -Typ zählen. (Vgl. Abb. 1).

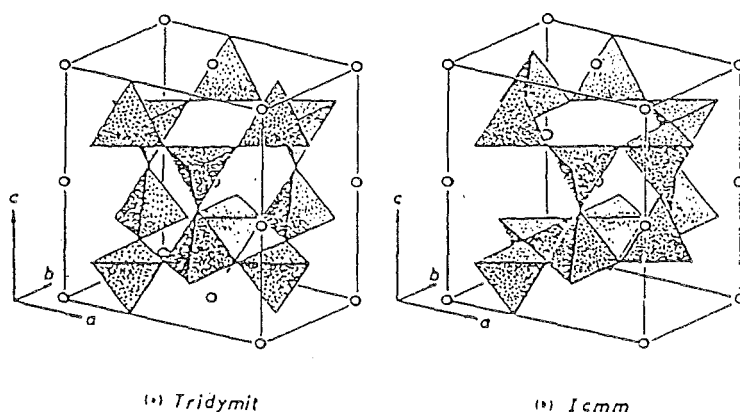


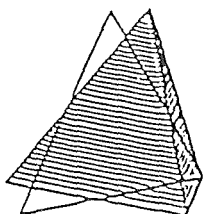
Abb. 1: Tetraedergerüststrukturen

In allen Substanzen treten Fehlordnungphänomene auf, die mit einer Verkipfung einzelner Tetraeder aus den idealen hochsymmetrischen Lagen verbunden sind /1/. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Daten über Phasenumwandlungen und Strukturen der drei Verbindungen zusammengefaßt

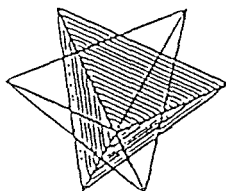
Tabelle 1: Phasenumwandlungen in $M\text{LiSO}_4$

KLiSO_4	hexagonal	943 K	$Pcmm/Pc2_1n$ ($Icmm$)	704 K	disordered $P6_3$ (Tridymite)	189 K	monoclinic
					$a = 5.13\text{ Å}, c = 8.61\text{ Å}$		
CsLiSO_4			disordered $Pcmm$ ($Icmm$)	710 K	?	190 K	$P12_1/n$ ($Icmm$)
			$a = 9.45\text{ Å}, b = 5.45\text{ Å}, c = 8.81\text{ Å}$				
ND_4LiSO_4			disordered $Pcmm$ ($Icmm$)	470 K	$Pc2_1n$ ($Icmm$)	279 K	$P12_1/c1$ ($Icmm$)
					$a = 8.13\text{ Å}, b = 5.28\text{ Å}, c = 8.77\text{ Å}$		

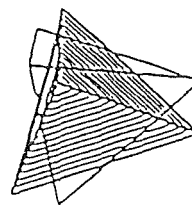
Abb. 2 zeigt schematisch die Fehlordnungstypen.



K Li SO_4



Cs Li SO_4 , $\text{ND}_4 \text{ Li SO}_4$



$\text{ND}_4 \text{ Li SO}_4$

Abb. 2: Fehlordnungstypen in MLiSO_4 (schematisch)

Im Rahmen dieses Projektes sollte untersucht werden, inwieweit die Gitterdynamik von dieser Fehlordnung beeinflusst wird. Besonders ausführlich wurde KLiSO_4 in der hexagonalen P6_3 -Phase untersucht. Mehrere nahezu zwillingsfreie Einkristalle standen für die Messungen am UNIDAS zur Verfügung. Abb. 3 zeigt die Dispersionskurven für Phononen in den Hauptsymmetrierichtungen.

In der hexagonalen c-Richtung sind die Dispersionskurven nach irreduziblen Darstellungen geordnet. Neben Meßergebnissen (Punkte) sind in Abb. 3 auch die Ergebnisse einer Modellrechnung (durchgezogene Linien) enthalten.

Offensichtlich ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell gut.

Das Modell ist ein modifiziertes Rigid Ion Modell. Dabei werden die kovalenten Bindungen innerhalb der SO_4 -Tetraeder durch (longitudinale und transversale) Federn charakterisiert, und alle übrigen Wechselwirkungen werden durch ein abstoßendes Born-Mayer und das Coulomb-Potential beschrieben :

$$V_{ij}(r) = V_0 e^{-\frac{r}{(r_0 + \eta^0)}} + \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

Die entsprechenden Parameterwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

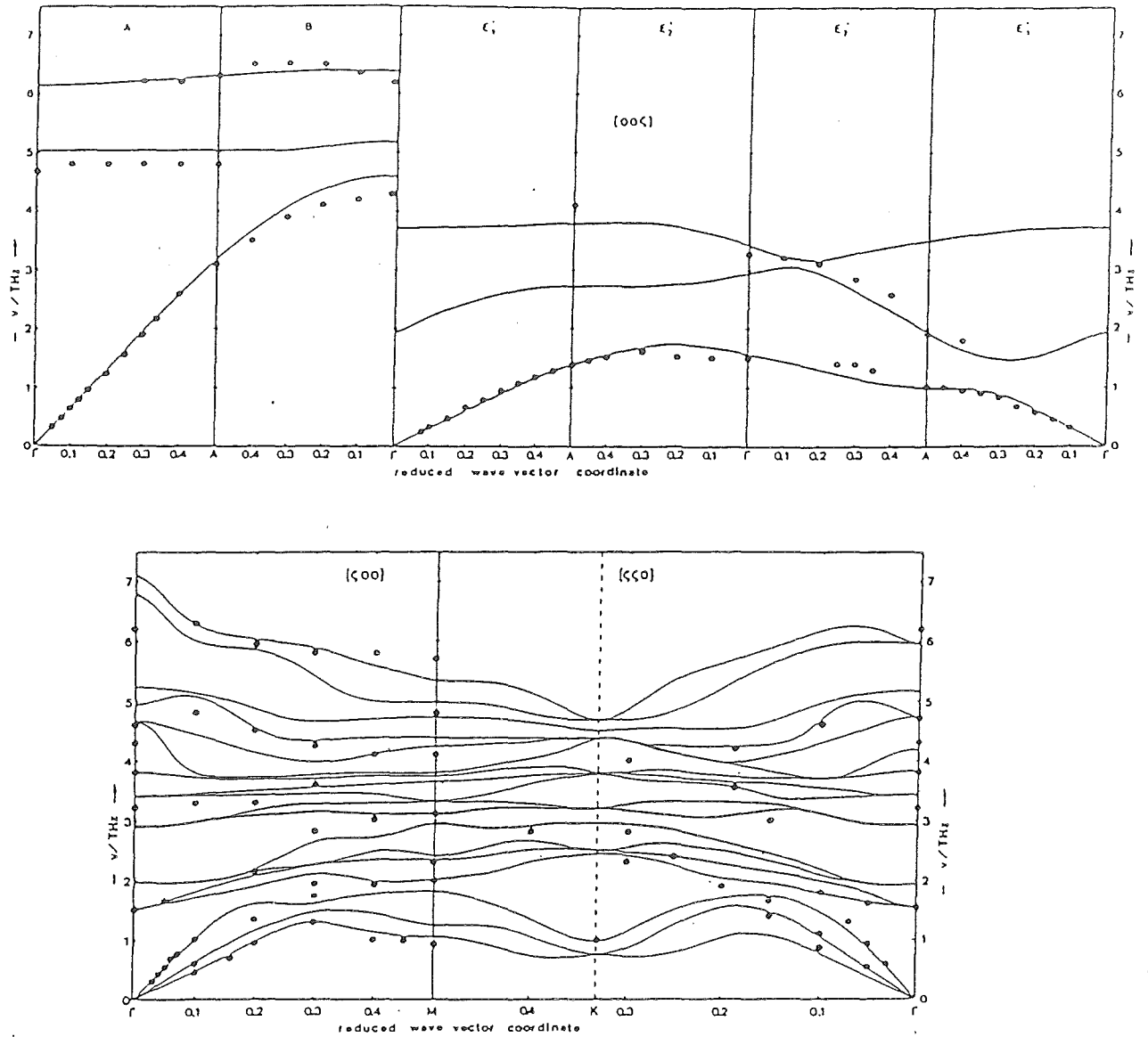


Abb. 3: Phononendispersion von KLiSO_4 bei 298 K

● experimentelle Ergebnisse
— Ergebnis der Modellrechnung.

Tabelle 2: Parameterwerte Rigid-Ion Modell KLiSO_4 (298 K)

L = longitudinale Kraftkonstante, T = transversale Kraftkonstante
 r^0 = Abstoßungsparameter, V_0 = Potentialstärke, Z = Ladungszahl

S-O	$L = 630 \text{ Nm}^{-1}$	$T = 10 \text{ Nm}^{-1}$
O-O	$L = 149 \text{ Nm}^{-1}$	$T = 0,4 \text{ Nm}^{-1}$
K	$Z = 1,1$	$r^0 = 0,16 \text{ Å}$
Li	$Z = 0,9$	$r^0 = 0,085 \text{ Å}$
S	$Z = 1,0$	
O	$Z = 0,75$	$r^0 = 0,13 \text{ Å}$
$V_0 = 2000 \text{ eV}$		

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich nicht nur die externen Moden, sondern auch die Raman Daten für die internen SO_4 und LiO_4 Schwingungen gut erklären, wie der Vergleich in Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3: Optische Moden am Γ -Punkt.

Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten /2/.
(Die LO-TO Aufspaltung wird durch die Angabe von Wertepaaren dargestellt)

	representation A					
$\nu_{\text{exp}} / \text{THz}$	4.2/4.8	6.1	11.1/12.9	18.7/18.9*	30.4	33.7/36.0
$\nu_{\text{calc}} / \text{THz}$	3.8/5.0	6.1/6.8	11.4/12.4	13.8/16.3	33.7/34.2	35.1/35.2
	representation E ₁					
$\nu_{\text{exp}} / \text{THz}$	4.0/4.9	12.2/14.3	13.4/14.0	19.1/19.5*	33.6/36.0	
$\nu_{\text{calc}} / \text{THz}$	3.7/4.7	11.7/12.1	12.5/12.9	14.9/16.8	33.8/33.9	
	representation E ₂					
$\nu_{\text{exp}} / \text{THz}$	3.9	12.0	14.0	19.1*	33.7	
$\nu_{\text{calc}} / \text{THz}$	3.5	11.5	12.4	15.0	33.9	

Lediglich bei den LiO_4 Schwingungen (*) treten stärkere Abweichungen auf, die möglicherweise auf der Vernachlässigung von Polarisierungseffekten beruhen. Die Parameterwerte besitzen sämtlich eine zu erwartende Größe. Insbesondere stimmen auch die Verhältnisse der Abstoßungsparameter $r_i^{\text{O}}/r_j^{\text{O}}$ mit den entsprechenden Quotienten der Paulingschen Ionenradien recht gut überein. Offensichtlich läßt sich insoweit die Phononendispersion in KLiSO_4 relativ einfach klären, ohne Fehlordnungseffekte berücksichtigen zu müssen. Hingegen ist das Modell von Chaplot et. al. /2/ nicht in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben. Insbesondere gibt es keine Hinweise auf eine inkommensurable Phase in der Nähe der Zimmertemperatur, wie es von diesen Autoren vorgeschlagen wurde.

Allerdings tritt sowohl in KLiSO_4 als auch in CsLiSO_4 und ND_4LiSO_4 eine Anomalie auf, die im Rahmen dieses Modells nicht zu verstehen ist. Es wird ein zusätzlicher Zweig beobachtet, dessen Frequenz am Γ -Punkt gegen Null strebt und dessen Polarisierung starke longitudinale Komponenten besitzen muß (siehe Abb. 4). Dieser Zweig ist in KLiSO_4 nahezu temperaturunabhängig und wird sogar in der monoklinen Tieftemperaturphase beobachtet. Er ist weder ein Artefakt der Messung (Auflösungseffekt) noch das Ergebnis von Umweganregungen (Renninger-Effekt). Die Dispersion dieses Zweiges ist sehr ähnlich der einer transversalen Mode.

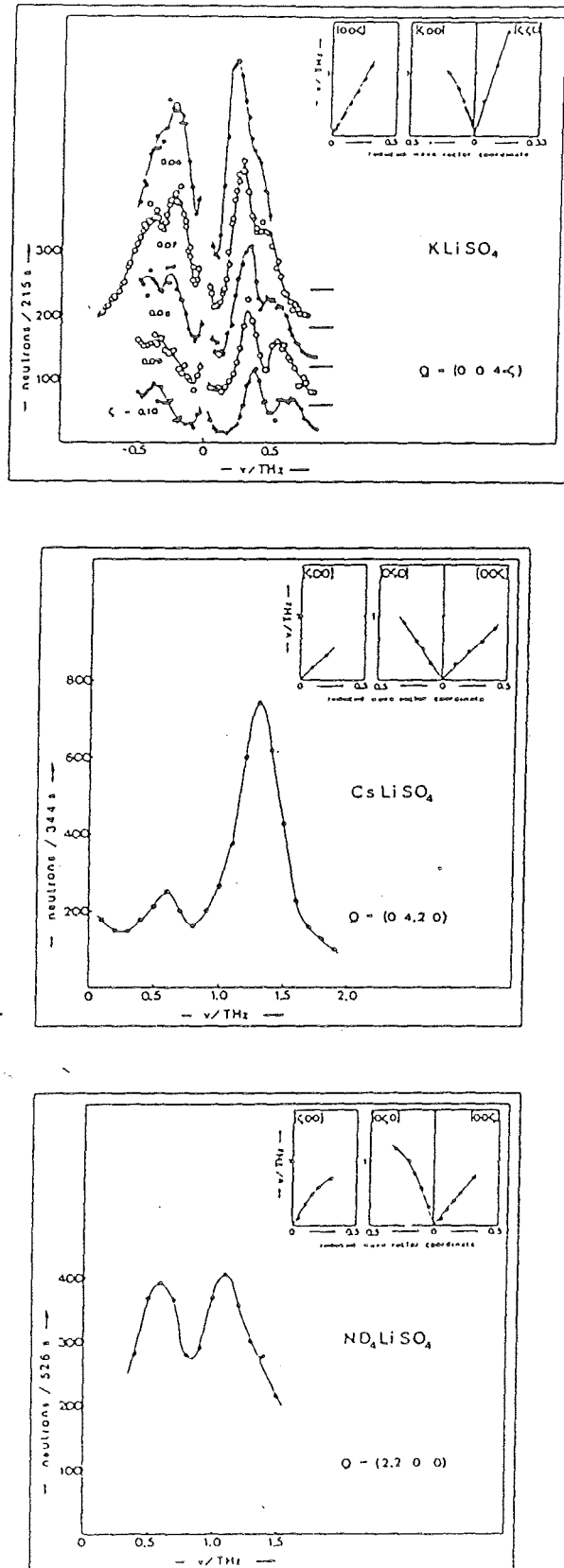


Abb. 4 : "Longitudinale" Phononenspektren in $M\text{LiSO}_4$. Die jeweils höherfrequente Anregung entspricht dem üblichen longitudinalen akustischen Phonon. Die Dispersion des Zusatzzweiges ist jeweils rechts oben dargestellt.

Drei Erklärungsmöglichkeiten für diese Anomalie erscheinen gegenwärtig denkbar:

1. Es handelt sich um einen tiefliegenden optischen Zweig, der eventuell mit der Verkipfung der Tetraeder verbunden sein könnte. In KLiSO_4 können aber z. B. in der Zone CO_4 in c-Richtung nur Phononen der Darstellungen A oder B beobachtet werden. Diese Frequenzen sind jedoch im wesentlichen bekannt. Daher führt diese Interpretation zu der Folgerung, daß zumindest lokal und momentan die Struktur nicht hexagonal sein kann.
2. Der Eigenvektor des transversal akustischen Zweiges dreht sich und hat bereits in unmittelbarer Nähe ($q \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) des Γ -Punktes stark longitudinale Komponenten. In hexagonaler Symmetrie gehören aber die TA-Moden zu einer der konjugierten Darstellungen E_1^+ oder E_1^- . Wie oben folgt, daß die Symmetrie nicht hexagonal sein kann.

Modellrechnungen, bei denen durch Verkipfung der Tetraeder aus den hochsymmetrischen Lagen monokline Strukturen simuliert werden, konnten bisher jedoch weder die erste noch die zweite Interpretation stützen. Wenn die Struktur jedoch lokal bereits bei Zimmertemperatur monoklin wäre, dann wäre sofort einsichtig, daß die Phononenanomalie nicht durch die Phasenumwandlung zur makroskopisch monoklinen Phase bei ca. 190 K beeinflusst wird.

3. Allen drei Substanzen KLiSO_4 , CsLiSO_4 und ND_4LiSO_4 ist gemeinsam, daß sie zumindest lokal polare Strukturen besitzen, also auch ein permanentes Dipolmoment pro Zelle. Damit können auch Dipolwellen angeregt werden, die möglicherweise über die Elektrostriktion auch longitudinale Verzerrungen zu Folge haben könnten. Ob diese Interpretation den beobachteten Effekt erklären kann, müssen Rechnungen zeigen, die in Vorbereitung sind.

Literatur

- /1/ S.J. Chung Dissertation, RWTH Aachen 1972
B.O. Hildmann Dissertation, RWTH Aachen 1980
B.O. Hildmann Bericht KfK 3381, 55 (1982)
Th. Hahn Kernforschungszentrum Karlsruhe
G. Heger
H. Guth
- /2/ S.L. Chaplot Phys. Rev. B29, 4747 (1984)
K.R. Rao
A.P. Roy

Intermediate Phase and Dynamical Properties of NiTi

M. Müllner, H. Tietze and B. Renker⁺

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt
D-6000 Frankfurt am Main, FRG

⁺ Institut für Nukleare Festkörperphysik, Kern-
forschungszentrum Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe, FRG

By neutron inelastic scattering the acoustic phonon branches of the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions have been investigated in the undistorted phase at 250 °C and 150 °C and further, at 65 °C were premartensitic phenomena are already present.

The T_2A (110) phonon mode has zero energy at $q_{110} = q_{\max}/3$ at 65 °C. This result is a considerable improvement over that from Bühner et al /1/ and agrees with the data, which Moine et al /2/ have obtained from $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$. Contrarily to that alloy, there is no evidence that the superstructure of the premartensitic phase is initially incommensurate in pure NiTi.

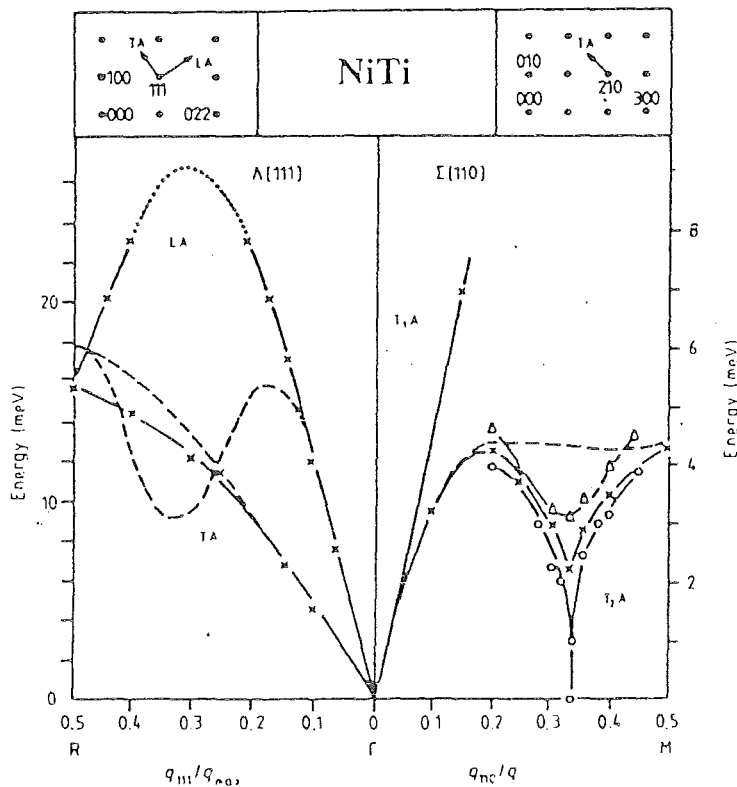


Figure 1. Phonon branches along the Λ (\times , 150 °C) and Σ (Δ , 250 °C; \times , 150 °C; O , 65 °C) directions of NiTi. The broken curves correspond to the model calculation by Bruinsma (1982).

This is confirmed by our elastic investigation. A major part of the LA (111) branch has been measured. We find no crossover of the TA (111) branch. This and the pronounced anomaly around $q_{110} = q_{\max}/3$ is in disagreement with the prediction of Bruinsma /3/, which were fitted to the data of Bührer et al /1/ by an oversimplified extension for binary compounds of the electron-phonon interaction model of Varma and Weber /4/.

The condensation of the T_2A (110) phonon mode is responsible for the so-called premartensitic phase. It is characterized by a second order displacive transition and its structure changes from cubic symmetry $Pm3m$ to monoclinic $P2/m$ with 12 equidistributed domains.

Neutron powder diffraction measurements were performed from which the individual isotropic Debye-Waller factors (DWF) have been determined for the austenitic and intermediate phase by

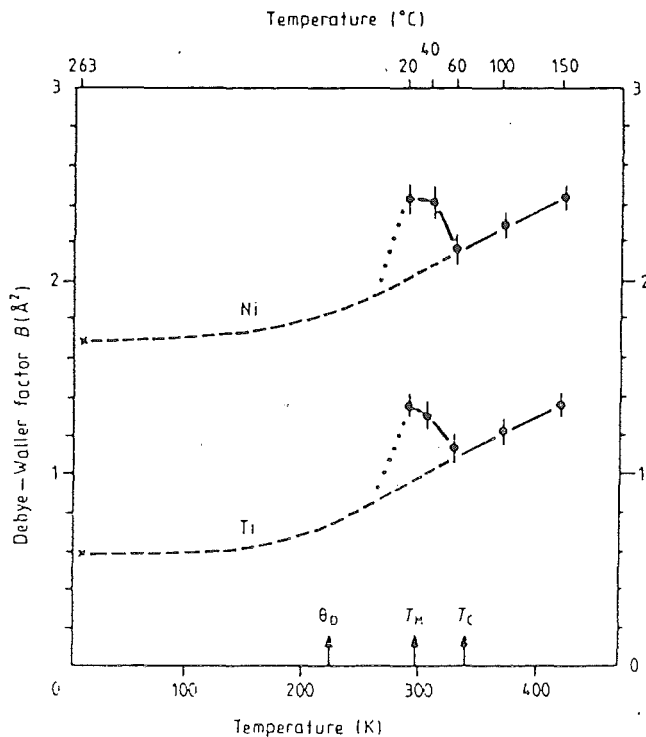


Figure 2. Temperature-dependence of Debye-Waller parameter for Ni and Ti in the austenitic and intermediate phases. The 10 K values (x) are taken from Bührer *et al* (1983). The zero point motion is adjusted to these values in the Debye approximation (broken curves). The martensitic start temperature of the powder sample is at $T_M = 25^\circ\text{C}$.

Rietveld profile refinement. The values of $B_{\text{Ni}} = 2.4 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{Ti}} = 1.4 \text{ \AA}^2$ at 150°C obey the high temperature approximation of the Debye model with a Debye temperature $\theta_D = 230 \text{ K}$. The zero

point motion has been adjusted to the 10 K values of Bühler et al /5/. In the intermediate phase of NiTi the DWF are enhanced by thermal vibration of the atoms and by a static lattice displacement in the soft mode regime. We have analysed the anisotropy of the DWF and we find a non-cubic deviation in the intermediate phase. The main axis of the mean square displacement ellipsoid is parallel to the eigenvector of the soft phonon mode and to the lattice shuffle at the martensitic transformation.

- /1/ Bühler W, Mercier O, Brüesch P and Gotthard R
1981 ETH Report AF-SSP-115, pp. 60-61
- /2/ Moine P, Allain J and Renker B
1983 ILL Annual Report
- /3/ Bruinsma R
1982 Phys. Rev. B 25, 2951-4
- /4/ Varma C M and Weber W
1977 Phys. Rev. Lett. 39, 1094-8
1979 Phys. Rev. B 19, 6142-54
- /5/ Bühler W, Gotthard R, Kulik A, Mercier O and Staub F
1983 J. Phys. F 13, L77-81

Untersuchungen der molekularen Dynamik von oligomeren Dimethylsiloxanen

B. Alefeld^{*}, H.-H. Grapengeter[#], R. Kosfeld⁺, M. Prager^{*}

+ Phys. Chem., FB 6, Universität -GH- Duisburg

* Inst. für Festkörperforschung, KFA Jülich

Inst. für Phys. Chem., Universität Hamburg

Das Ziel unseres Forschungsvorhabens ist die Untersuchung der molekularen Bewegungsprozesse in polymeren Dimethylsiloxanen im Temperaturbereich zwischen 3 K und 300 K. Die hier in Frage kommenden Bewegungsmechanismen sind die Methylgruppenrotation, die Segmentrotation und kooperative Segmentbewegungen. Unser besonderes Interesse gilt den Bewegungsprozessen der Methylgruppe. Es sind hier die thermisch aktivierte behinderte Rotation und die quantenmechanische Tunnelrotation zu unterscheiden. Die Experimente an einem Polydimethylsiloxan haben gezeigt, daß die Dynamik der Methylgruppe in diesen komplexen Systemen ohne orientierende Voruntersuchungen an einfacheren Molekülen nicht bestimmt werden kann.

Es wurden deshalb zunächst Experimente an den niedersten linearen (MD_nM' , $0 \leq n \leq 5$) und zyklischen (D_n , $3 \leq n \leq 5$) oligomeren Dimethylsiloxanen durchgeführt. Die Konstitutionen dieser Moleküle sind durch die Struktureinheiten $M = (CH_3)_3SiO-$, $M' = -Si(CH_3)_3$ und $D = -(CH_3)_2SiO-$ gegeben. An dieser Stelle wird über die inelastischen Streuexperimente (INS) berichtet, die an der KFA Jülich durchgeführt wurden.

Die Abbildung 1 gibt die Streufunktionen $S(Q, \omega)$ als Funktion des Energieübertrages $\hbar\omega$ für das niederste lineare Dimethylsiloxan MM' (Hexamethyldisiloxan) in seiner protonierten und perdeutierten Modifikation wieder. Das Spektrum des protonierten Hexamethyldisiloxans zeigt zwei deutlich voneinander getrennte Bereiche. Der Spektralbereich zwischen 18 meV und 30 meV wird durch die Deuterierung des MM' stark nach niedrigeren Energien hin verschoben. Im Gegensatz dazu läßt der Bereich unterhalb 14 meV nur einen geringen Isotopieeffekt erkennen. Die inelastische Streuung in diesem Energiebereich ist auf Gittermoden

und Deformationsschwingungen zurückzuführen. Aus dem Isotopieeffekt ergibt sich das Verhältnis der Linienlagen des höherenergetischen Bereiches experimentell zu $E_p/E_d = 1,35$. Dieser Wert folgt für den CH_3 -Rotator entsprechend einer Skalierung in einem $\cos 3\phi$ -Potential. Die inelastische Streuung im Energiebereich zwischen 18 meV und 30 meV ist daher den Librationsmoden der Methylgruppen zuzuordnen.

Im Librationsgebiet ist eine Tripletstruktur des Spektrums zu erkennen. Besonders deutlich tritt diese Struktur bei den zyklischen Dimethylsiloxanen hervor, wie dieses am Beispiel des Dekamethylzyklopentasiloxans (D_5) in Abbildung 2 zu sehen ist. Dies zeigt, daß die Methylgruppen in den Dimethylsiloxanen nicht äquivalent sind.

Bei den linearen Dimethylsiloxanen verschwindet die Tripletstruktur mit steigendem Molekulargewicht. Das Spektrum besteht dann nur noch aus einer unstrukturierten Bande. Nach einer Temperung der Probe deutet sich im Librationsbereich wiederum eine Strukturierung an, wie dies in Abbildung 3 am Beispiel des Dekamethyltetrasiloxans ($\text{MD}_2\text{M}'$) zu erkennen ist. Verantwortlich dafür ist offensichtlich, wie auch Ergebnisse der "Differential Scanning Calorimetry" zeigen, eine Erhöhung der Kristallinität der Probe durch Temperung.

Um einen Hinweis auf den Ursprung der Behinderungspotentiale der Methylgruppen zu erhalten, wurde die inelastische Streuung des Hexamethyldisiloxans (MM') bei verschiedenen Temperaturen ($T = 20, 50, 150$ und 230 K) gemessen. Es zeigte sich, daß die Linien des niederenergetischen Bereiches sich mit steigender Temperatur nach niedrigeren Energien hin verschieben. Die Linienlagen im Librationsbereich hängen dagegen nicht von der Temperatur ab. In Abbildung 4 werden die Streufunktionen des MM' bei der tiefsten und höchsten Temperatur wiedergegeben. Die Lage des Librationsbereiches bleibt selbst noch in der flüssigen Phase ($T_m = 204$ K) erhalten. Das Resultat der Messung der Temperaturabhängigkeit der inelastischen Streuung deutet darauf hin, daß die Behinderungspotentiale der Methylgruppen im wesentlichen intramolekularer Natur sind.

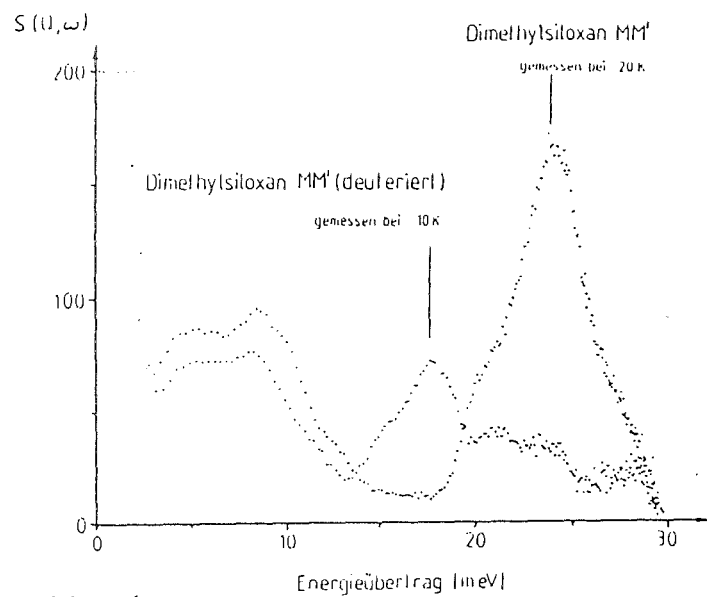


Abb. 1

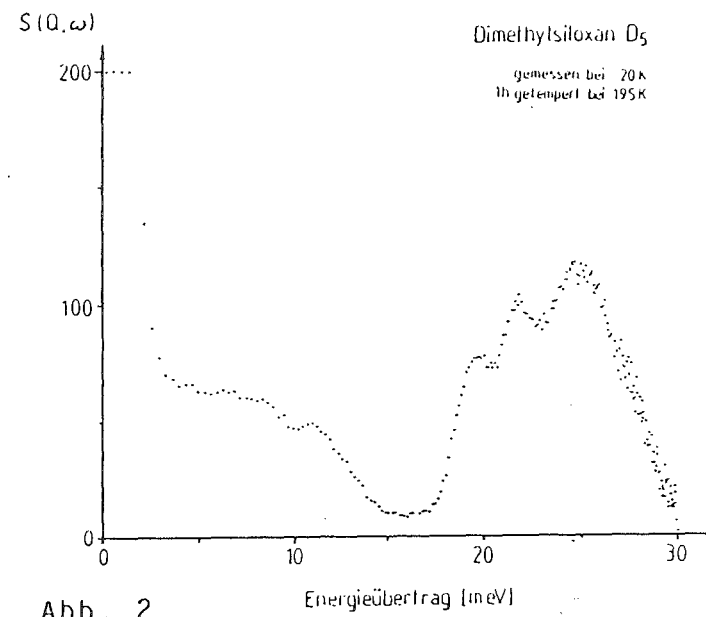


Abb. 2

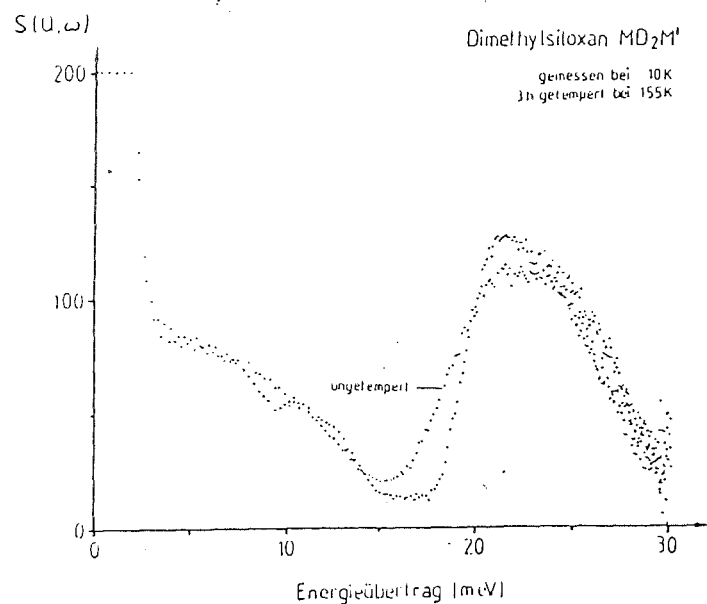


Abb. 3

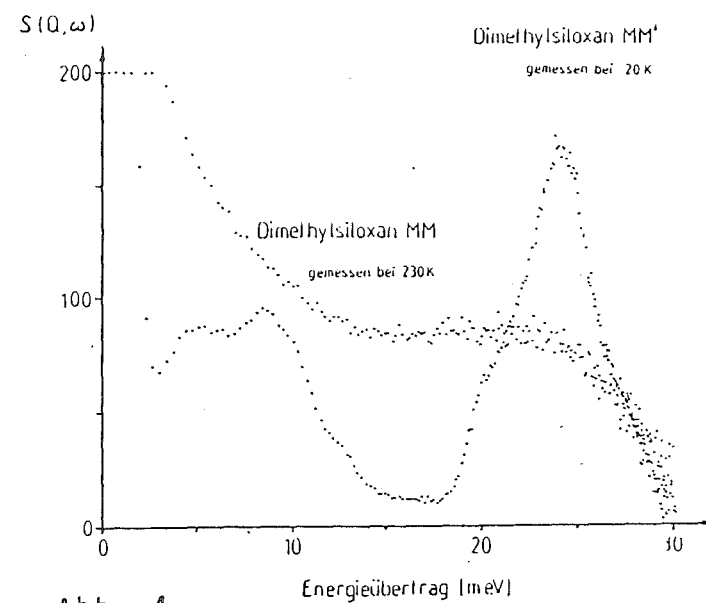


Abb. 4

Ein allgemeines Gitterdynamik-Programm
zur Optimierung von Experimenten am Dreiachsenspektrometer
U N I D A S

G. Eckold, Th. Hahn H.J. Weber
Institut für Kristallographie der RWTH Aachen

Die inelastische Neutronenstreuung und insbesondere die Dreiachsenspektroskopie stellt die leistungsfähigste Methode zur Bestimmung von Phononendispersionskurven dar. Oft variieren jedoch Phononenintensitäten, dynamische Strukturfaktoren, von einer Brillouin-Zone zur nächsten so stark, daß die Suche nach Phononen zu einem Puzzle-Spiel werden kann. Dabei sind dann Modellrechnungen eine große Hilfe, die es gestatten, Eigenvektoren und damit auch Strukturfaktoren von Phononen vorherzusagen. Hand in Hand mit dem Experiment kann man das Modell verbessern und neue Phononen aufgespüren. Daher wurde insbesondere für die Benutzer des Dreiachsenspektrometers UNIDAS das weitgehend allgemeine Gitterdynamik-Programmpaket UNISOFT entwickelt, das einerseits zur Optimierung der Experimente und andererseits zu ersten physikalischen Interpretationen führt. Da UNIDAS mit einer vollprogrammierten Eulerwiege ausgerüstet ist, bietet die Kombination mit UNISOFT ein äußerst leistungsfähiges System zur Bestimmung interatomarer Wechselwirkungen in Kristallen.

In der gegenwärtigen Ausbaustufe können mit dem Programmpaket UNISOFT Kristalle mit bis zu 20 Teilchen pro primitiver Zelle behandelt werden. Dabei bestehen keine Beschränkungen hinsichtlich Struktur und Symmetrie. Für jedes Paar von Atomen kann die Wechselwirkung individuell aus Modell-Potentialen zusammengestellt werden. Zur Zeit sind folgende Potentiale integriert:

1. Born-Mayer-Potential
2. Lennard-Jones Potential
3. van der Waals Potential
4. Coulomb Potential (Ewald Summation)
5. Schalen-Modell (in Vorbereitung)
6. Longitudinale und Transversale Federn, z.B. zur Simulation von kovalenten Bindungen

Weitere Wechselwirkungen können bei Bedarf auf einfache Weise eingefügt werden. Damit stehen alle grundlegenden Standard-Gitterdynamikmodelle zur Verfügung. Im einzelnen besteht das Programmpaket aus mehreren miteinander kommunizierenden Programmen:

1. Gruppentheoretische Analyse (GROUP)

Zur Analyse der untersuchten Struktur wurde das Gruppentheorieprogramm von Warren und Warlton /1/ verwendet. Es bestimmt u.a. die irreduziblen Darstellungen der Gruppe des Wellenvektors und die entsprechenden Symmetriekoordinaten.

2. Analyse der Paarkorrelation (NN)

Für je zwei beliebige Atomsorten wird die Paarkorrelation bestimmt. Die Anzahl der so analysierten Nachbarschalen kann frei gewählt werden. Dieses Programm ist als Hilfsprogramm zur Aufstellung des Modells gedacht. Anhand der Nachbarabstände kann man abschätzen, bis zu welcher Nachbarschale die Kopplungen berücksichtigt werden müssen. Insbesondere bei komplizierteren Strukturen sind diese Informationen von großem Nutzen. Die Ergebnisse können nach Wunsch auch als Histogramm dargestellt werden.

3. Bestimmung der symmetrisch unabhängigen Wechselwirkungen (IND)

Zur Definition eines Modells brauchen nur die symmetrisch unabhängigen Wechselwirkungen spezifiziert zu werden. Dieses Programm liefert eine Liste der maximal benötigten Informationen.

4. Modellrechnung (MODEL1)

Unter Verwendung der Resultate der vorhergehenden Programme berechnet MODEL1 für beliebige Werte des Phononenwellenvektors Eigenfrequenzen und Eigenvektoren sämtlicher Phononenzweige. Die Daten werden nach Symmetrien (irreduziblen Darstellungen) geordnet ausgegeben.

5. Histogramm der Dispersionskurven (HIST)

Die Ergebnisse von MODEL1 können mit Hilfe des Programmes HIST nach Darstellungen geordnet als Histogramm geplottet werden. Dabei kann der Frequenzbereich vorgewählt werden.

6. Partielle Ableitungen (PDRV)

Das Programm PDRV berechnet die partiellen Ableitungen der Phononenfrequenzen nach den einzelnen Modellparametern. Diese Daten dienen als Hilfe bei der Optimierung des Modells und zur Abschätzung der Genauigkeit, mit der die einzelnen Parameter bestimmt werden können.

7. Dynamische Strukturfaktoren (DSF)

Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren berechnet dieses Programm die Phononenintensitäten in verschiedenen frei wählbaren Brillouinzonen. Die entsprechenden dynamischen Strukturfaktoren werden je nach Wunsch nach Darstellungen oder nach steigenden Phononenfrequenzen geordnet ausgedruckt.

8. Rotationsinvarianztest (ROTINV)

Mit Hilfe dieses Programms können Modelle auf die Erfüllung der Rotationsinvarianzbedingung untersucht werden.

Da die Ergebnisse der einzelnen Programme auf Magnetplatte gespeichert werden, ist eine Erweiterung dieses Programmpaketes z.B. zur Berechnung von Zustandsdichte, spezifischer Wärme, Debye Temperatur, elektrischer Feldgradienten etc. sehr leicht möglich.

Alle Programme sind in FORTRAN IV geschrieben und laufen gegenwärtig auf der IBM-Rechenanlage der KFA Jülich. Bei der Konzipierung dieses Programmpaketes wurde insbesondere Wert auf möglichst einfache Bedienung gelegt. Eine detaillierte Beschreibung ist in Vorbereitung. UNISOFT ist bisher auf Substanzen wie KLiSO_4 , AlPO_4 , SiO_2 , CePd_3 , SnS_2 mit Erfolg angewendet worden. Für die Zukunft ist daran gedacht, eventuell auch die Behandlung von Molekulkristallen und von anharmonischen Effekten einzubauen.

Literatur

/1/ J.L. Warren, T.G. Worlton, Computer Phys. Comm. 8, 71 (1974)

DIFFUSION

Selbstdiffusion in einfachen flüssigen Metallen

Chr. Morkel und W. Gläser

Fakultät für Physik, E 21 der Technischen Universität
München

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung von diffusivem Einteilchen-Verhalten in Flüssigkeiten besteht in der Langevin-Gleichung (Langevin 1908). Sie beschreibt klassische Diffusion im Kontinuum, so daß sich aus diesem Ansatz für das inkohärente Streugesetz im Limes kleiner q -Werte eine Lorentz-Kurve (Gl.1) mit der Halbwertsbreite $\omega_{1/2} = Dq^2$ ergibt (D : Diffusionskonstante).

$$S_s(q, \omega) = \frac{\pi^{-1} D q^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2} \quad (1)$$

Im Grenzfall großer q -Werte muß für $S_s(q, \omega)$ das Streugesetz des freien Gases gelten:

$$S_s(q, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} q v_o} \cdot e^{-\frac{\omega^2}{2q^2 v_o^2}} ; \quad v_o^2 = \frac{kT}{M} \quad (2)$$

Für große q -Werte ergibt sich also eine Gauß-Kurve mit der Halbwertsbreite $\omega_{1/2} = \sqrt{2 \cdot \ln 2} q v_o$. Beide Grenzfälle lassen sich in einfacher Weise durch das Produkt aus Peakbreite \times Höhe charakterisieren:

$$\Delta(q) = 2 \omega_{1/2}(q) \cdot S_s(q, \omega=0) \quad (3)$$

Für eine Lorentz-Kurve ergibt sich $\Delta = 2/\pi \approx 0.64$, wogegen $\Delta = (4 \ln 2/\pi)^{1/2} \approx 0.94$ für eine Gaußkurve gilt. Damit liefert diese einfach meßbare Größe eine Aussage über den in den Grenzfällen rein diffusiven bzw. gasartig freien Charakter der Teilchenbewegung.

Zur Beschreibung des Überganges zwischen beiden Grenzfällen ist die reduzierte Halbwertsbreite $\gamma(q)$ von Interesse (Nijboer, Rahman 1966)

$$\gamma(q) = \frac{\omega_{1/2}(q)}{D q^2} \quad (4)$$

Wegen der Normierung auf die Linienbreite der klassischen Diffusion gilt $\gamma(q) = 1$ im Limes $q \rightarrow 0$, wogegen sich im Grenzfall großer q -Werte ein Verhalten $\gamma(q) \sim 1/q$ ergibt.

Zur experimentellen Untersuchung des Überganges von diffusivem Verhalten zur freien Gasdynamik wurde das Streugesetz $S(q, \omega)$ von flüssigem Natrium bei den Temperaturen $T = 403 \text{ K}$, 602 K und 803 K im

q-Bereich von 0.3 \AA^{-1} bis 4.6 \AA^{-1} für Energieüberträge $\hbar\omega$ von -8.7 meV bis $+220 \text{ meV}$ gemessen. Die Experimente wurden an den Instrumenten IN4 und IN6 am HFR Grenoble ausgeführt. Frühere Messungen (Cooking, 1969) beschränkten sich auf den Bereich $q < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$, so daß der Übergang zum Gas-Verhalten nicht gesehen wurde.

Die gemessene Streuintensität $\sigma^{sc} \cdot S_{(q,\omega)}^{ges}$ (Gl.5) wurde inelastisch auf Streubeiträge und Absorption von Ofen, Probenbehälter (Vanadium) und Probe unter Berücksichtigung der Vielfachstreuung (Sears, 1975) korrigiert. Die sich aus der Flugzeit-Messung ergebenden Spektren zu konstantem Streuwinkel $S(\theta, \omega)$ wurden durch Sortieren nach $q = \text{const.}$ zu $S(q, \omega)$ umgeordnet, und sind damit einer Modell-Analyse zugänglich.

$$\sigma^{sc} \cdot S_{(q,\omega)}^{ges} = \sigma^{koh} \cdot S_{(q,\omega)} + \sigma^{ink} \cdot S_s(q, \omega) \quad (5)$$

Zur Gewinnung des inkohärenten Anteils $S_s(q, \omega)$ wurde die kohärente Streuintensität mit Hilfe des Lovesey-Modells (Lovesey 1971) von der Gesamtstreuintensität $S_{(q,\omega)}^{ges}$ abgezogen. Dieses Modell erfüllt die Summenregeln bis zum 4. Moment und beschreibt das Verhalten des Streugesetzes in der Nähe des Strukturfaktor-Maximums befriedigend. Als wesentlicher Eingabeparameter des Modells wurde der statische Strukturfaktor $S(q)$ verwendet, wie er sich aus der IN4-Messung ergab (Abb.1).

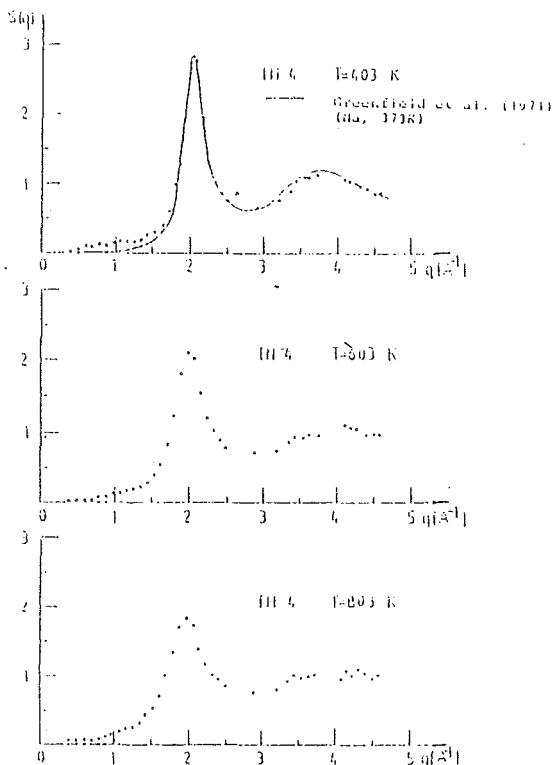


Abb.1 Strukturfaktor $S(q)$ von flüssigem Natrium

Die inkohärenten Spektren wurden mit dem Nelkin-Ghatak-Modell gefittet (Nelkin, Ghatak, 1964). Diese erste kinetische Theorie für $S_s(q, \omega)$ geht von einer linearisierten Boltzmann-Gleichung aus. Sie kann sowohl den Diffusions-Grenzfall als auch das Verhalten des freien Gases

beschreiben, wenn der einzige Parameter dieses Modells - die Stoßrate α - als q -abhängiger Fitparameter verwendet wird. In Abb. 2 sind typische inkohärente Spektren für $T = 603$ K gezeigt, wobei der Übergang von lorentzförmigen Spektren bei kleinen q -Werten zu Gaußkurven bei großen q -Beträgen klar ersichtlich ist.

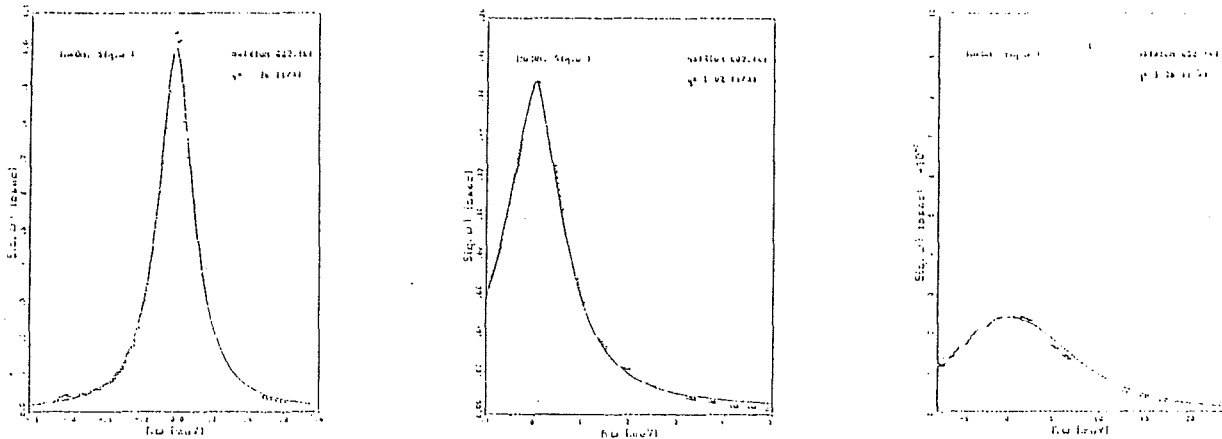


Abb.2 Inkohärente Spektren $S_S(q, \omega)$ von flüssigem Natrium ($T = 602$ K)

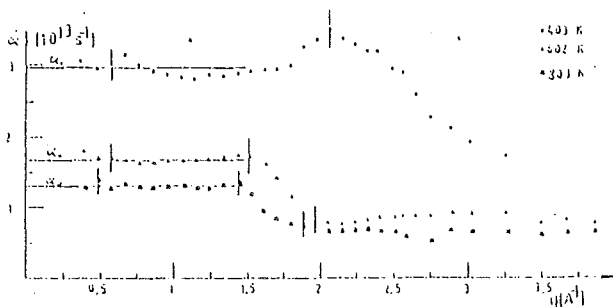


Abb.3 Stoßrate $\alpha(q)$

Der Diffusions-Gas-Übergang zeigt sich deutlich im Absinken der Stoßrate $\alpha(q)$ vom Plateau-Wert $\alpha_0 = kT/MD$ für den Bereich $q < 1 \text{ Å}^{-1}$ zu wesentlich niedrigeren Stoßraten, wie sie für den Gas-Limes typisch sind. (Abb.3)

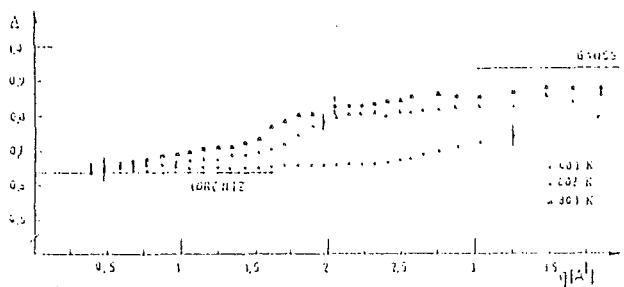


Abb.4 Peakbreite x Höhe

Auch der Parameter $\Delta(q)$ (Gl.3) zeigt in einem deutlichen Anstieg bei allen drei Temperaturen den Übergang von lorentzförmigem zu gaußartigem Streugesetz $S_S(q, \omega)$ an (Abb.4).

In Abb.5 zeigt die reduzierte Halbwertsbreite $\gamma(q)$ deutlich ein oszillierendes Verhalten und nähert sich bei großen q -Werten dem q^{-1} -Verhalten des freien Gases an. In diesem Bereich ist eine Bestimmung der mittleren freien Weglänge mit Hilfe der Enskog-Theorie möglich (Sears, 1972). Es ergaben sich freie Weglängen \tilde{l} von 0.15 Å, 0.26 Å und 0.37 Å bei den Temperaturen 403 K, 602 K und 803 K.

Der Vergleich mit der Theorie (Götze, Zippelius, 1976) erlaubt die

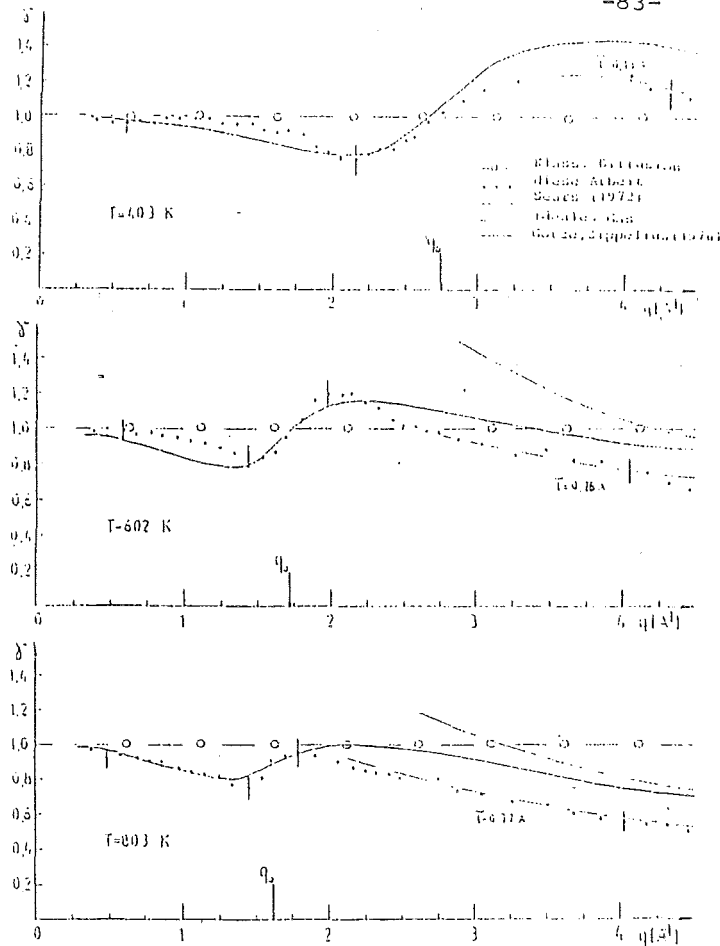


Abb.5 Reduzierte Halbwertsbreite
 $\gamma(q) = \omega_{1/2}(q)/Dq^2$

Bestimmung der q_0 -Werte für den Wechsel zum Gas-Verhalten. Bei 403 K geschieht der Übergang im Bereich von $q_0 = 2.76 \text{ \AA}^{-1}$; für 602 K und 803 K ergeben sich q_0 -Werte von 1.72 \AA^{-1} bzw. 1.67 \AA^{-1} .

Das gefundene oszillierende Verhalten von $\gamma(q)$ wird in der Theorie von Götze et al. mit Hilfe eines q - und ω -abhängigen Potentials beschrieben.

Dieses setzt die effektive Diffusionskonstante bei kleinen q -Werten herab (Absinken von $\gamma(q)$). Bei $q = q_0$ bricht dieses sog. "selftrapping potential" jedoch zusammen, da die Relaxation der Umgebung auf der mit wachsendem q immer kürzer werdenden Längen- und Zeitskala nicht mehr möglich ist, so daß sich das Teilchen frei verhält. Das zeigt sich in

einem plötzlichen Anstieg der Beweglichkeit des Teilchens und führt zur Annäherung an den Limes des freien Gases bei großen q -Werten.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann durch Erweiterung der Theorie (Wahnström, Sjögren, 1982) verbessert werden.

Literaturverzeichnis:

- Cooking, S.: J. Phys. C2, 2047 (1969)
 Gläser, W., Morkel, Chr.: J. Non-Cryst.Sol. 61, 309 (1984)
 Götze, W., Zippelius, A.: Phys.Rev. A14, 1842 (1976)
 Greenfield, A., Wellendorf, J., Wiser, N.: Phys. Rev. A4, 1607 (1971)
 Langevin, P.: Compt.Rend. 146, 530 (1908)
 Lovesey, S.: J. Phys. C4, 3057 (1971)
 Nelkin, M., Ghatak, A.: Phys. Rev. 135, A4 (1964)
 Nijboer, B., Rahman, A.: Physica 32, 415 (1966)
 Sears, V.: Phys. Rev. A5, 452 (1972)
 Sears, V.: Adv.Phys. 24, 1 (1975)
 Wahnström, G., Sjögren, L.: J. Phys. C15, 401 (1982)

Elementarschritte der Ag^+ -Selbstdiffusion in $\alpha\text{-AgI}$ und $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ --
Ein Vergleich aufgrund quasielastischer Neutronenstreuexperimente
an großen Einkristallen

Beteiligt....: K. Funke, A. Höch, R.E. Lechner, T. Ohachi, J.-P. Ewald

Vortragender: K. Funke

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Hannover

Die Hochtemperaturphasen des Silberiodids und des Silberselenids, $\alpha\text{-AgI}$ und $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, zählen zu den Prototypen der festen Ionenleiter. Im Gegensatz zu $\alpha\text{-AgI}$ ist $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ zugleich ein elektronischer, sogar metallischer Leiter. Der Selbstdiffusionskoeffizient der hochbeweglichen Silberionen übersteigt in beiden Fällen den Wert von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In beiden Phasen bilden die Anionen kubisch raumzentrierte Gitter. Im $\alpha\text{-AgI}$ hat die Wahrscheinlichkeitsdichte der Silberionen flache Maxima bei den Tetraederplätzen, im $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ sind dagegen keine bevorzugten Plätze für die Ag^+ -Ionen bekannt. Vielmehr scheinen die Silberionen im $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ relativ homogen über ein dreidimensionales System sich kreuzender $\langle 100 \rangle$ Kanäle verteilt zu sein.

Die mikroskopische Struktur und Dynamik der Silberionen in $\alpha\text{-AgI}$ wurde 1979 von Vashishta und Rahman in einem molekulardynamischen "Experiment" untersucht /1/. Die Autoren konnten insbesondere zeigen, daß ein Silberion nach einem Platzwechsel von einem zu einem anderen Tetraederplatz mit etwa 40 % Wahrscheinlichkeit wieder auf den zuvor besetzten Platz zurückhüpft. Die Wahrscheinlichkeit, daß es auf einen anderen Platz weiterhüpft, beträgt dagegen pro Platz nur etwa 20 %. Dieses Ergebnis ist anschaulich leicht verständlich: jedes Silberion befindet sich im Zentrum eines von den Nachbar-Silberionen erzeugten Coulomb-Käfigs, der für die translatorische Diffusion ein Hindernis darstellt.

Im Falle des $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ ist anzunehmen, daß der lokale Käfig, der einem Silberion kurzzeitig für seine Bewegung zur Verfügung steht, vor allem durch die Blockierung des Kanalsystems durch die Nachbarionen hervorgerufen wird. Wegen der elektronischen Abschirmung der Ionenladungen spielt die Coulomb-Wechselwirkung hier eine geringere Rolle als im $\alpha\text{-AgI}$. Die translatorische Diffusion der Silberionen durch das Gitter sollte im $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ entlang des Kanalsystems erfolgen, wobei für die Existenz bevorzugter

Aufenthaltsplätze a priori kein Anhaltspunkt besteht.

Im Zuge unseres BMFT Vorhabens haben wir die Dynamik der Ag^+ -Selbstdiffusion in $\alpha\text{-AgI}$ und $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ in weitgehend identisch ausgeführten Experimenten zur Streuung kalter Neutronen untersucht. Es wurden hierzu große Einkristalle verwendet ($\alpha\text{-AgI}$: 16 cm^3 ; $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$: 12 cm^3), die nach dem Tamman-Bridgman Verfahren aus der Schmelze gezogen, danach stets in der α -Phase gehalten und per Neutronenbeugung orientiert worden waren. Die Experimente wurden am Flugzeitspektrometer IN 5 des ILL bei 250°C ausgeführt. Die Wellenlänge der verwendeten Neutronen betrug 6.2 \AA , die Energieauflösung (FWHM) etwa $70 \text{ } \mu\text{eV}$. Für weitere Details, siehe [2,3,4].

Abb. 1 zeigt in der ersten Reihe zwei an $\alpha\text{-AgI}$ gewonnene quasielastische Spektren.

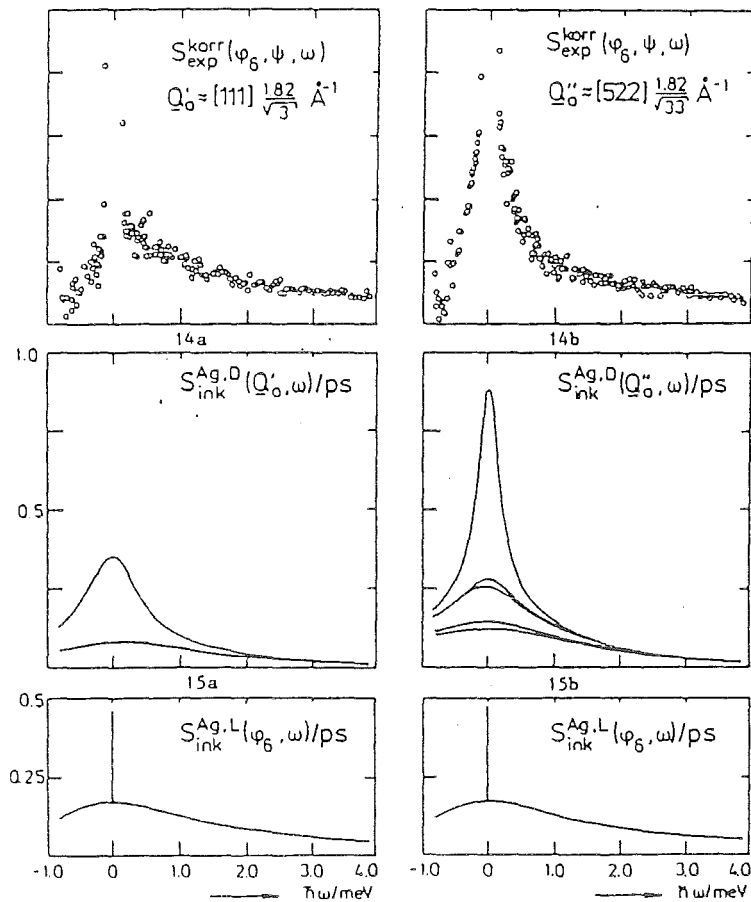


Abb. 1 Beschreibung: siehe Text.

Der bei $\underline{Q}_0 \parallel \langle 522 \rangle$ gefundene Verlauf ist auch für viele andere Richtungen des Impulsübertrages charakteristisch. Er wird in ganz ähnlicher Form auch

an polykristallinen Proben gefunden /5/. Eine Sonderstellung kommt allerdings der Richtung $Q_0 \parallel \langle 111 \rangle$ zu. In diesem Fall (und auch für benachbarte Richtungen wie $\langle 323 \rangle$) hat die schmale quasielastische Komponente einen abweichenden, wesentlich stumpferen Verlauf, siehe Abb. 1.

Silber streut weitaus stärker kohärent als inkohärent /6/. Für einen Vergleich der quasielastischen Spektren (die bei Q -Werten mit $S(Q) \ll 1$ gewonnen worden sind) mit gerechneten Streufunktionen sollte man daher im wesentlichen kohärente gerechnete Funktionen verwenden. Derartige Modellrechnungen auf der Grundlage einfacher Annahmen über den Bewegungsmechanismus der beweglichen Ionen sind jedoch zur Zeit wegen ihrer numerischen Komplexität noch nicht ohne weiteres möglich. Wir müssen uns daher gegenwärtig noch darauf beschränken, den experimentellen Spektren lediglich inkohärente Streufunktionen gegenüberzustellen, wie sie sich für die translatorische und die lokale Bewegung aus einfachen Modellen ergeben. Dies geschieht in Abb. 1 für α -AgI und in Abb. 2 für α -Ag₂Se.

Das Modell, das im Falle des α -AgI auf die Streufunktionen $S_{\text{ink}}^{\text{Ag,D}}$ führt, siehe zweite Zeile von Abb. 1, beschreibt die Sprungdiffusion der Silberionen über Tetraederplätze mit der von Vashishta und Rahman angegebenen erhöhten Rücksprungwahrscheinlichkeit. Der verwendete Ratengleichungen-Formalismus wurde 1979 von Haus und Kehr angegeben /7/. Bei Verwendung des makroskopischen Selbstdiffusionskoeffizienten der Silberionen enthält dieses Modell keinen freien Parameter mehr. Es liefert $S_{\text{ink}}^{\text{Ag,D}}$ in Abhängigkeit vom Energieübertrag im allgemeinen Fall in Form einer Superposition von 24 Lorentzkurven. Es fällt auf, daß sich für den Impulsübertrag in $\langle 111 \rangle$ Richtung - ebenso wie im Falle der experimentellen, weitgehend kohärenten Spektren - eine besonders stumpfe Linienform ergibt. Sie resultiert daraus, daß die Gewichte der schmalen Komponenten aus geometrischen Gründen verschwinden.

Das Modell, das die Spektren $S_{\text{ink}}^{\text{Ag,L}}$ ergibt, siehe dritte Zeile von Abb. 1, beschreibt eine regellose lokale Bewegung der Silberionen. Das einzelne Ag⁺-Ion wird bei sehr kurzer Zeit, $t \ll mD/kT$, als ideales Gasteilchen, bei kurzer Zeit, $t \sim mD/kT$, als diffundierendes und bei längerer Zeit als im lokalen Käfig gefangenes Teilchen behandelt, siehe /2/. Die resultierende Streufunktion hat eine Debye-Waller-artige mathematische Struktur. Die Funktionen $S_{\text{ink}}^{\text{Ag,L}}$ von Abb. 1 sind, der experimentellen Anordnung entsprechend, nicht für konstanten Impulsübertrag, sondern für konstanten Streuwinkel berechnet worden. Es ist anzunehmen, daß die Silberionen, von

weitgehend stochastischen Kräften getrieben, ihre lokale Bewegung im wesentlichen einzeln und unkorreliert ausführen. In diesem Falle ist die Vineyard-Näherung, $S^{\text{Ag,L}}(\underline{Q}, \omega) \sim S^{\text{Ag}}(\underline{Q}) \cdot S_{\text{ink}}^{\text{Ag,L}}(\underline{Q}, \omega)$, als brauchbar zu betrachten, und die Streufunktionen der dritten Zeile von Abb. 1 können in der Tat mit der breiten quasielastischen Komponente der experimentellen Spektren verglichen werden. Weitere Details und Parameterwerte finden sich in /3,4/.

Abb. 2 zeigt in der ersten Reihe drei an $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ gewonnene quasielastische Spektren.

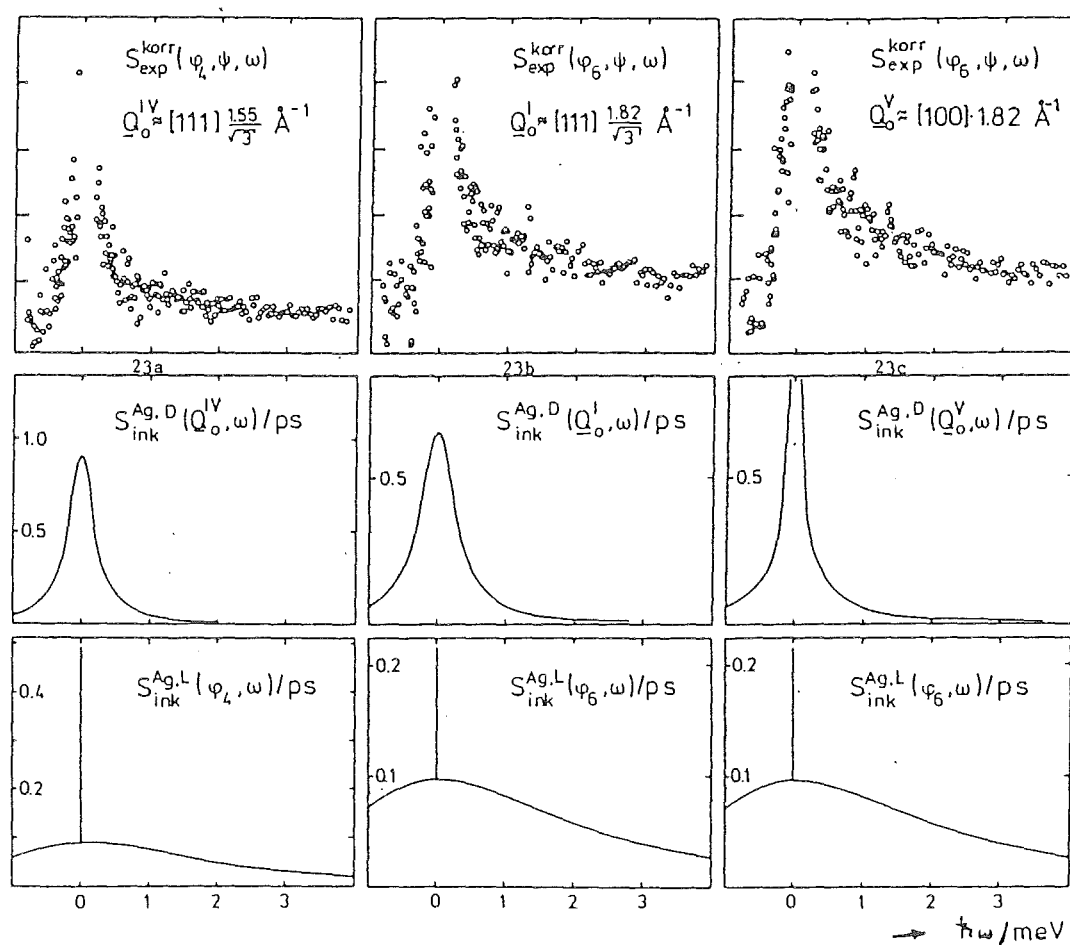


Abb. 2 Beschreibung: siehe Text.

Während des Experimentes wurde der verwendete $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ Einkristall aus Gründen der eindeutigen Festlegung des chemischen Potentials der Komponenten in der Quarzampulle belassen, in der er aus der Schmelze gezogen worden war. (Entsprechendes gilt für das Experiment an $\alpha\text{-AgI}$.) Die von

der Quarzampulle verursachte intensive elastische Streuung bewirkte jedoch eine Verschlechterung der effektiven Energieauflösung in der Nähe von $\hbar\omega = 0$, vgl. /2,3/.

Für die Beschreibung der lokalen Bewegung der Silberionen in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ wurde das gleiche Modell verwendet wie für $\alpha\text{-AgI}$. Die entsprechenden berechneten Streufunktionen finden sich in der dritten Zeile von Abb. 2. Hinsichtlich der Parameterwerte wird auf /2,3/ verwiesen.

Zur Beschreibung der translatorischen Diffusion der Silberionen in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ wurde die Diffusionsgleichung im Netzwerk der $\langle 100 \rangle$ Kanäle gelöst. Stetigkeit der Selbstkorrelationsfunktion und des Teilchenflusses an den Verzweigungspunkten wurde beachtet. Zur Gewinnung von $G_s^{\text{Ag,D}}(\underline{r}, t)$ wurde über entsprechende Funktionen gemittelt, die sich für beliebige Startpunkte des Teilchens zur Zeit 0 ergeben. Wie im Falle von $\alpha\text{-AgI}$ hat das verwendete Modell zur Berechnung von $S_{\text{ink}}^{\text{Ag,D}}$ keinen freien Parameter, denn der eindimensionale Diffusionskoeffizient für die Bewegung im Kanalsystem ist durch den makroskopischen Diffusionskoeffizienten eindeutig festgelegt. Die Eigenschaften des Modells und der erhaltenen Streufunktionen sind in /8,2,3/ näher beschrieben. Insbesondere liefert das Modell für $\underline{Q} \parallel \langle 111 \rangle$ einfache Lorentzkurven, deren Breiten wie bei freier Diffusion in drei Dimensionen durch die Diffusionsgerade gegeben sind.

Wegen der Abwesenheit langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkungen in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ erscheint die Vermutung einer Ähnlichkeit zwischen der inkohärenten und der kohärenten quasielastischen Streufunktion hier weit weniger gewagt als im Falle des $\alpha\text{-AgI}$. Geht man von dieser Vermutung aus, so passen die experimentellen Spektren weit besser zu den Vorhersagen des Kanaldiffusionsmodells als zu denen der verschiedenen denkbaren Sprungdiffusionsmodelle, die sämtlich auf stark anisotrope Streufunktionen führen.

In einem weiteren Experiment zur quasielastischen Neutronenstreuung an $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, ausgeführt im September 1984 am Dreiachsenspektrometer IN 12 des ILL, haben wir die Bedingungen für die Untersuchung der zentralen Komponente wesentlich verbessert. Die korrigierten Spektren liegen zur Zeit noch nicht vor. Über die Ergebnisse des Experiments werden wir 1985 berichten.

Literatur:

- /1/ P. Vashishta, A. Rahman, Phys. Rev. Letters 40 (1978) 1337
- /2/ A. Höch, K. Funke, R.E. Lechner, T. Ohachi, Solid State Ionics 9-10 (1983) 1353
- /3/ A. Höch, Dissertation, Hannover, 1983
- /4/ A. Höch, K. Funke, R.E. Lechner, Solid State Ionics 1984 (to be published)
- /5/ G. Eckold, K. Funke, J. Kalus, R.E. Lechner, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 1097
- /6/ L. Koester, H. Rauch, Summary of Neutron Scattering Lengths, IAEA-Contract 2517/RB, KFA Jülich, 1981
- /7/ J.W. Haus, K.W. Kehr, J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 1079
- /8/ K. Funke, Solid State Ionics 6 (1982) 93

Diffusion und Tunneln von Wasserstoff in Tantal und Niob

H. Wipf (Techn. Hochschule Darmstadt)

A. Magerl (Institut Laue-Langevin, Grenoble)

U. Potzel, J. Völkl (Techn. Univ. München)

K. Neumaier (Walther-Meißner-Institut, Garching)

Zusammenfassung

Es werden Ergebnisse aus zwei Themenkreisen berichtet, in denen Neutronenstreuexperimente sowie ergänzenden Arbeiten unter Anwendung anderweitiger experimenteller Techniken durchgeführt wurden.

Der erste Themenkreis beinhaltet H-Diffusion in hochkonzentrierten TaH_x -Legierungen (x bis zu 0,62). Die Selbstdiffusionskonstante wurde mit Hilfe quasi-elastischer Neutronenstreuung und die chemische Diffusionskonstante in Gorsky-Effekt-Messungen bestimmt. Die beiden Diffusionskonstanten unterscheiden sich bei $x = 0,62$ um mehr als eine Größenordnung. Dieser durch H-H-Wechselwirkung bedingte Unterschied ist zum überwiegenden Teil auf entsprechend hohe Werte des ebenfalls in den Gorsky-Effekt-Messungen ermittelten thermodynamischen Faktors zurückzuführen.

Der zweite Themenkreis beinhaltet das lokale Tunneln und die lokale Diffusion von H, der in Nb bei tiefen Temperaturen ($T < 150$ K) an O-Haftstellen gebunden ist. Unterhalb 5 K ergeben inelastische Neutronenstreuung und Messungen der spez. Wärme in guter Übereinstimmung die Existenz wohldefinierter Tunneleigenzustände mit einem Tunnelmatrixelement von ca. 0,2 meV. Die Neutronenstreudaten zeigen zwischen 5 und 10 K eine zunehmende Zerstörung dieser Tunnelzustände durch Kopplung an Phononen und Elektronen. Oberhalb 10 K deuten die gemessenen quasi-elastischen Spektren auf eine lokale Sprungdiffusion der an die Haftstelle gebundenen H-Atome. Bei 4,2 K durchgeführte Messungen unter Anlegung eines die Supraleitung unterbindenden Magnetfeldes von 0,7 T zeigen, daß die Zerstörung der Tunnelzustände überwiegend auf die Wechselwirkung mit Leitungselektronen zurückzuführen ist.

I. Wasserstoffdiffusion bei hohen Konzentrationen

Die Diffusion von H-Zwischengitteratomen in einem Metall wird im Bereich höherer Konzentrationen in starkem Maße durch H-H Wechselwirkungseffekte geprägt. Dies führt insbesondere dazu, daß Selbstdiffusion und chemische (Ficksche) Diffusion durch in ihrem Wert unterschiedliche Diffusionskonstanten beschrieben werden müssen. Das Verhältnis beider Diffusionskonstanten ist durch einen thermodynamischen Faktor (Gleichgewichtseigenschaft) sowie durch einen Korrelationsfaktor (Korrelation in der Richtung aufeinanderfolgender Diffusionssprünge) bestimmt. Der Korrelationsfaktor in konzentrierten Gittergasen ist Gegenstand einer großen Zahl jüngster theoretischer Arbeiten /1-4/.

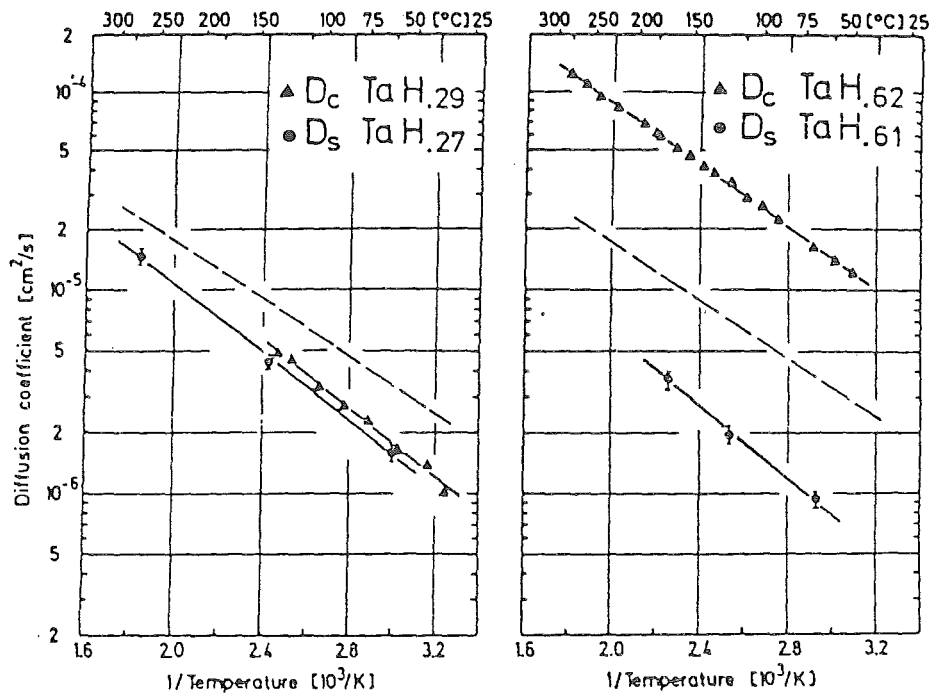


Abb. 1 Arrhenius-Darstellung der chemischen Diffusionskonstanten D_c und der Selbstdiffusionskonstanten D_s für zwei jeweils eng benachbarte H-Konzentrationen. Die gestrichelte Gerade zeigt die Diffusionskonstante ($D_c = D_s$) im Grenzfall verschwindender H-Konzentration.

Die Messungen wurden am System TaH_x bis zu dem hohen Atomverhältnis $x = 0,62$ durchgeführt (bcc α -Phase, $30^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$). Mit Hilfe quasi-elastischer Neutronenstreuung (ILL, Instrument IN 5) wurde die Selbstdiffusionskonstante D_s und in ergänzenden Gorsky-Effekt-Messungen die chemische Diffusionskonstante D_c sowie der thermodynamische Faktor des H bestimmt.

Abbildung 1 zeigt für jeweils zwei eng benachbarte Konzentrationen Ergebnisse für die beiden Diffusionskonstanten D_s und D_c . Man erkennt, daß bei den beiden höheren Konzentrationen ($\text{TaH}_{0,61}$ und $\text{TaH}_{0,62}$) die chemische Diffusionskonstante D_c etwa 20 mal höher ist als die Selbstdiffusionskonstante D_s . Dieser große Unterschied ist auf den prägenden Einfluß einer abstoßenden H-H Wechselwirkung zurückzuführen. Er erklärt sich praktisch ausschließlich durch einen entsprechend hohen Wert des experimentell bestimmten thermodynamischen Faktors. Für den Korrelationsfaktor errechnet sich dagegen ein Wert von nahezu 1. Der große beobachtete Unterschied zwischen den Diffusionskonstanten zeigt, daß mit mikroskopischen Methoden (Neutronenstreuung, Kernresonanz) ermittelte Werte der Selbstdiffusionskonstanten keine zuverlässige Aussage über die Volumenhydrierungskinetik von H-Speicherlegierungen erlaubt, da diese Kinetik durch die chem. Diffusionskonstante bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Experimente sind in wesentlichen Teilen veröffentlicht /6, 7/.

II. Tunneln und lokale Diffusion von H

In den vergangenen Jahren wies eine Reihe von Tieftemperaturexperimenten (spez. Wärme /8-11/, Ultraschall /12-14/, Neutronenstreuung /15, 16/) auf die Existenz von Tunnelaufspaltungen für H-Zwischengitteratome in mehreren Metallen bzw. Legierungen. Voraussetzung in diesen Experimenten war eine Bindung des H an Haftstellen, um bei tiefen Temperatu-

ren H-Ausscheidung in eine Hydridphase zu unterbinden (die geordnete Struktur dieser Phasen erlaubt keine Diffusions- bzw. Tunnelbewegung). Das bisher am besten verstandene System ist NbO_xH_y , in dem O-Zwischengitteratome als Haftstellen dienen. Die bisher vorliegenden Arbeiten lassen auf eine durch Tunneln hervorgerufene Delokalisierung des H auf zwei benachbarte Tetraederplätze schließen. Als Wert des Tunnelmatrixelements ergab sich ca. 0,2 meV. Jüngste Messungen der spez. Wärme /11/ bestimmten darüberhinaus das Matrixelement des Isotops D zu ca. 0,02 meV.

Ziel der gegenwärtigen Experimente war, in Neutronenexperimenten am System NbO_xH_y die Wechselwirkung der Tunnelzustände mit Phononen und Leitungselektronen zu untersuchen. Diese Wechselwirkung läßt mit steigender Temperatur eine Reduzierung des (angezogenen) Tunnelmatrixelementes wie auch der Lebensdauer der Tunnelzustände erwarten. Als Folge ergibt sich eine zunehmende Lokalisierung und schließlich ein Übergang zu einem Sprungdiffusionsverhalten. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß in dem untersuchten System (NbO_xH_y) die Leitungselektronen durch Zu- oder Abschalten eines Magnetfeldes bei derselben Temperatur in normal- bzw. supraleitendem Zustand gehalten werden können. Der spezifische Einfluß der Leitungselektronen kann somit experimentell variiert werden. In jüngsten Ultraschallmessungen wurde auch bereits eine Verringerung der Lebensdauer der H-Tunnelzustände durch Anlegen eines Magnetfeldes beobachtet /14/.

Die angesprochenen Fragen sind Gegenstand aktueller Diskussion insbesondere im Zusammenhang mit Diffusionstheorien (z.B. /17, 18/). Zu erwähnen ist ferner die enge Verwandtschaft mit den in amorphen Systemen postulierten Zwei-Niveau-Systemen.

Die gegenwärtigen Experimente wurden am ILL in Grenoble durchgeführt (Instrument IN 6). Abb. 2 und 3 zeigen eine Zusammenstellung von Ergebnissen. Abb. 2 enthält vier Spektren einer $\text{NbO}_{0,002}\text{H}_{0,002}$ -Probe im Temperaturbereich zwischen 0,005 und 24 K. Unterhalb 9,2 K ist die Probe supraleitend.

Abb. 2

Tunneln bzw. lokale Diffusion von H in $\text{NbO}_{0,002}\text{H}_{0,002}$. Die Abbildung zeigt Spektren bei 4 verschiedenen Temperaturen, die den Übergang von einem Tunnelverhalten bei tiefen Temperaturen zu einem Sprungdiffusionsverhalten bei höheren Temperaturen erkennen lassen.

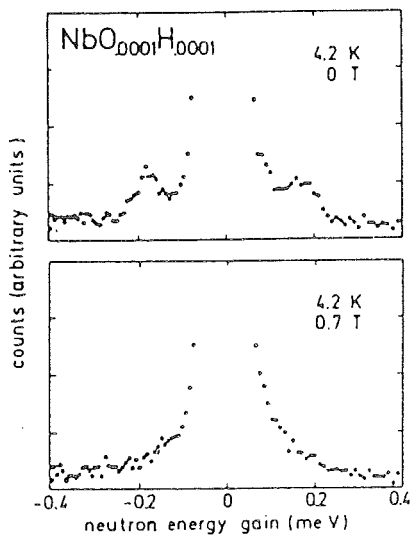
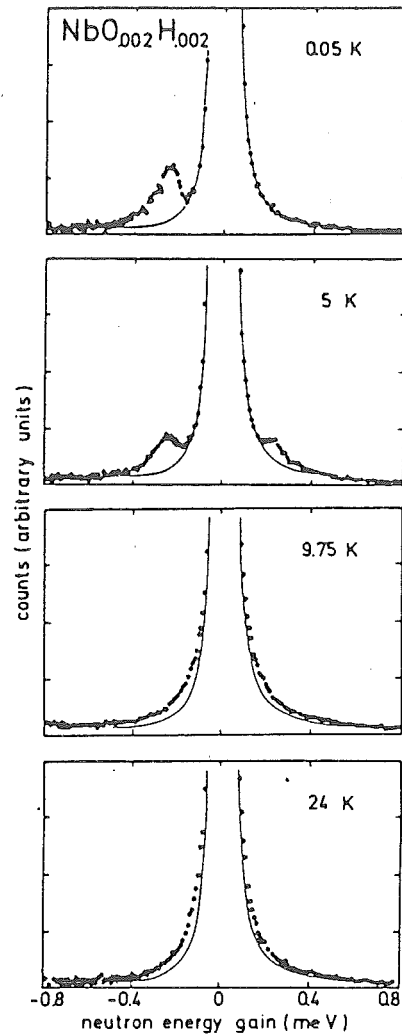


Abb. 3

Einfluß von Leitungselektronen auf die Tunnelzustände von H in $\text{Nb}_{0,0001}\text{H}_{0,0001}$: Das untere Spektrum zeigt, daß ein die Supraleitung unterbindendes Magnetfeld von 0,7 T eine deutliche Verringerung der Lebensdauer der Tunnelzustände bewirkt.

Bei den zwei tiefsten Temperaturen zeigt die gemessene inelastische Streuintensität die Existenz wohldefinierter Tunneleigenzustände mit einer Aufspaltung (Tunnelmatrixelement) von ca. 0,2 meV. Mit steigender Temperatur werden diese Eigenzustände zunehmend zerstört. Oberhalb der Sprungtemperatur von 9,2 K deuten die beobachteten quasi-elastischen Spektren auf ein Sprungdiffusionsverhalten der H-Atome. Der spezifische Einfluß der Leitungselektronen auf die Tunnelzustände ist in Abb. 3 zu erkennen. Die Abbildung zeigt zwei bei 4,2 K gemessene Spektren einer $\text{NbO}_{0,0001}\text{H}_{0,0001}$ Probe. Im oberen Spektrum war die Probe supraleitend, während sie im unteren Spektrum durch ein Magnetfeld von 0,7 T normalleitend gehalten wurde. Es ist zu sehen, daß die normalleitenden Elektronen deutlich zur Verringerung der Lebensdauer und damit zur Zerstörung der Tunneleigenzustände beitragen. Ziel zukünftiger Experimente wird sein, diese erstmalig in Neutronenstreuexperimenten beobachtete Wechselwirkung zwischen Tunnelzuständen und Leitungselektronen eingehender zu untersuchen.

Literatur

- /1/ R.A. McKee, Phs. Rev. B 23, 1609 (1981)
- /2/ R. Kutner, K. Binder, K. Kehr, Phys. Rev. B 28,
1846 (1983)
- /3/ G. E. Murch, Phil. Mag. A 49, 21 (1984)
- /4/ R. A. Tahir-Kheli, Phys. Rev. B 29, 1349 (1984)
- /5/ Zh.Qi, J. Völkl, H. Wipf, Scripta Met. 16, 859 (1982)
- /6/ U. Potzel, J. Völkl, H. Wipf, A. Magerl, phys. stat.
sol. (b) 123, 85 (1984)
- /7/ U. Potzel, R. Raab, J. Völkl, H. Wipf, A. Magerl, D.
Salomon, G. Wortmann, J. Less-Common Metals 101,
343 (1984)
- /8/ G. J. Sellers, A.C. Anderson, H. K. Birnbaum, Phys.
Rev. B 10, 2771 (1974)
- /9/ C. Morkel, H. Wipf, K. Neumaier, Phys. Rev. Lett. 40,
947 (1978)
- /10/ K. Neumaier, H. Wipf, G. Cannelli, R. Cantelli, Phys.
Rev. Lett. 49, 1423 (1982)
- /11/ H. Wipf, K. Neumaier, Phys. Rev. Lett. 52, 1308 (1984)
- /12/ G. Bellessa, J. Physique 44, L-387 (1983)
- /13/ D. B. Poker, G. G. Setser, A. B. Granato, H. K. Birnbaum,
Phys. Rev. B 29, 622 (1984)
- /14/ J. L. Wang, G. Weiss, H. Wipf, A. Magerl, in
Phonon Scattering in Condensed Matter, eds. W. Eisen-
menger, K. Lassmann, S. Dottinger, Springer Verlag
Berlin 1984, Seite 401

- /15/ H. Wipf, A. Magerl, S.M. Shapiro, S.K. Satija, W. Thomlinson, Phys. Rev. Lett. 46, 947 (1981)

- /16/ H. Wipf, K. Neumaier, A. Magerl, A. Heidemann, W. Stirling, J. Less-Common Metals 101, 317 (1984)

- /17/ M. Wagner, J. Phys. C. Solid State Phys. 17, 5289 (1984)

- /18/ J. Kondo, Physica 125 B, 279 (1984)

Die Ausrichtung von anisotropen Mizellen und deren Relaxationsverhalten

L. Herbst, H. Hoffmann, J. Kalus, U. Schmelzer, H. Thurn
Universität Bayreuth

Wir untersuchten Flüssigkeiten, die das Phänomen der Viskoelastizität zeigen. Die Messungen sollen Hinweise über die mikroskopische Wechselwirkung der dafür verantwortlichen Mizellen ergeben.

1. Strömungsausrichtung

In einer Lösung von 20 mM/l Cetylpyridiniumsalicylat in D_2O werden stäbchenförmige Mizellen mit einem Durchmesser von 42 Å und einer Länge von ca. 500 Å gebildet. Die viskose Flüssigkeit wurde in einer dafür gebauten Apparatur geschert. In dem Strömungsfeld mit Geschwindigkeitsgradient richten sich die Mizellen teilweise aus. Diese Ausrichtung wurde mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung über das anisotrope Streubild (s. Fig. 1) nachgewiesen. Durch einen plötzlichen Abfall der Schergeschwindigkeit von 100/sec auf null konnte das Relaxationsverhalten der Stäbchenausrichtung mit einer Zeitauflösung von 200 msec studiert werden (s. Fig. 2 - 4). Das vorläufige Ergebnis einer theoretischen Deutung zeigt, daß der Ausrichtungsgrad ursprünglich sehr hoch war.

2. Ausrichtung im Magnetfeld

Tetramethylammoniumperfluoranoat einer Konzentration von 30 Gewichtsprozent pro Liter, gelöst in D_2O , zeigt, abhängig von der Temperatur eine isotrope Phase über 40°C und eine flüssig kristalline Phase unter 30°C. Im Zwischengebiet liegt eine nematische Phase vor. Die Neutronenkleinwinkelstreuungsergebnisse ergaben, daß scheibchenförmige Mizellen

vorliegen. Die Dicke der Scheibchen ist ca. 34 Å, der Durchmesser ist dagegen sehr groß und konnte aus unseren Messungen nicht bestimmt werden. Bei der isotropen Phase ergab eine Analyse der Streukurve Anhaltspunkte über die Dicke der Debye-Hückel Schicht der Gegenionen (die Mizellen sind elektrisch geladen) und den Wassergehalt in der Oberflächenschicht der Mizellen. Die Mizellen wurden in einem Magnetfeld von 1,6 T ausgerichtet und auf eine Temperatur von 25°C abgekühlt. Anschließend wurde das Magnetfeld auf 0T abgesenkt. Eine Neutronenkleinwinkel-messung ergab dann eine sehr deutliche Textur im Streu-bild (s. Fig. 5). Eine Analyse zeigte, daß zwei Debye-Scherrer-Ringe vorliegen, die von Kristalliten einer Dicke größer 1000 Å stammen müssen. Die Kristallite zeigen eine Schichtstruktur mit einer Gitterkonstanten von 73 Å und sind abwechselnd aus Wasser-Mizellschicht-Wasser aufgebaut. Zusätzlich wurde ein diffuser Untergrund beobachtet, der von einzelnen Lamellen erzeugt wird. Es liegt nahe, daß in der Niedertemperaturphase Kristall-bereiche größeren Ausmaßes in einer Flüssigkeit existieren. Die Flüssigkeit ihrerseits enthält scheibchenförmige Mizellen. Die Relaxation der Textur bei höheren Temperaturen wurde beobachtet. Sie verläuft mit einer Relaxationszeit von Tagen bei 25°C und von Minuten bei 30°C (s. Fig. 6).

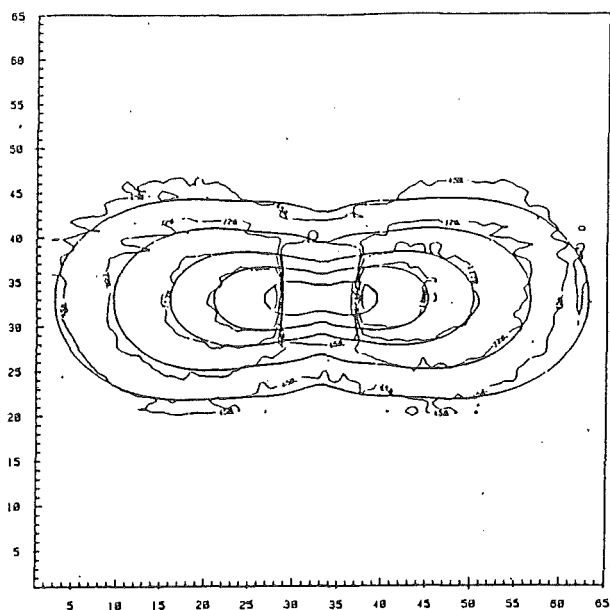


Fig. 1 Anisotropes Streubild der stäbchenförmigen Mizellen. Die glattere Kurve folgt aus einer theoretischen Analyse.

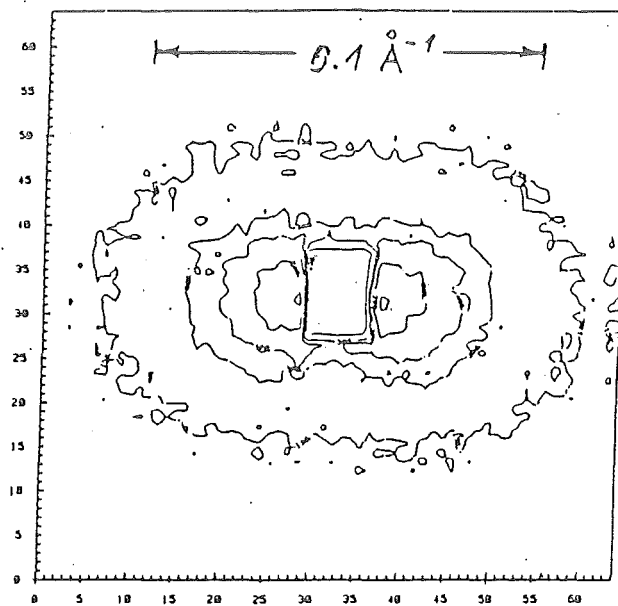


Fig. 2 - 4 Wie Fig. 1, aber 0,2 , 0,5 und 6,4 sec nach dem plötzlichen Abfall des Schergradienten von 100/sec auf 0. Die Störungen in der Bildmitte stammen vom Strahlenfänger.

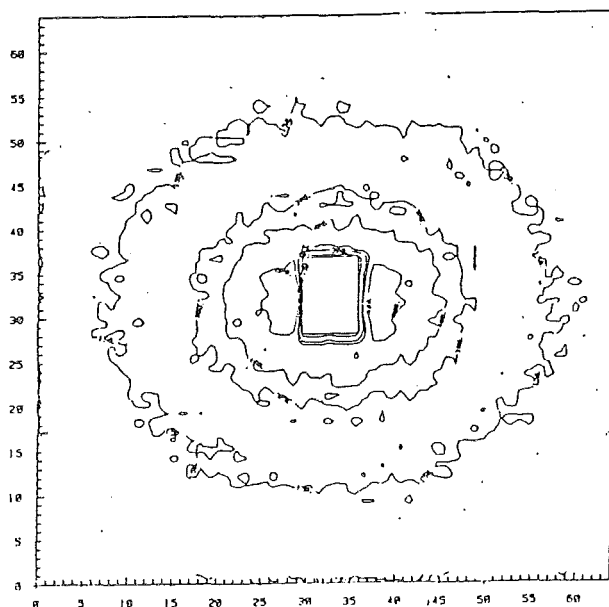


Fig. 3

Die Intensitäten sind 150, 300, 400 und 600 bei Fig. 2 - 4.

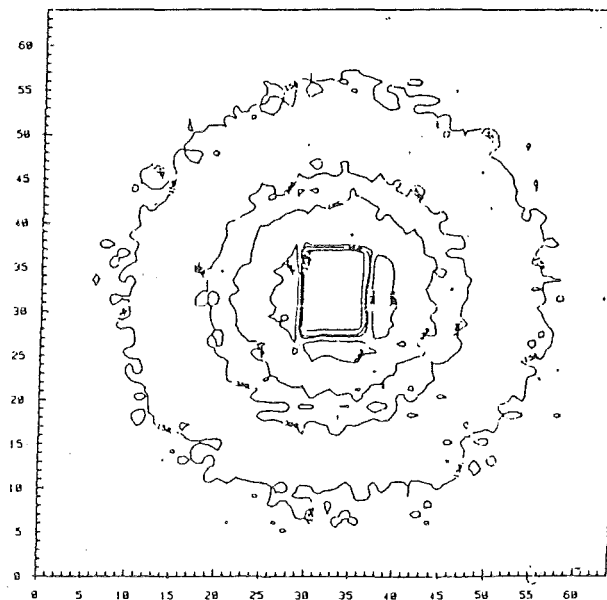


Fig. 4

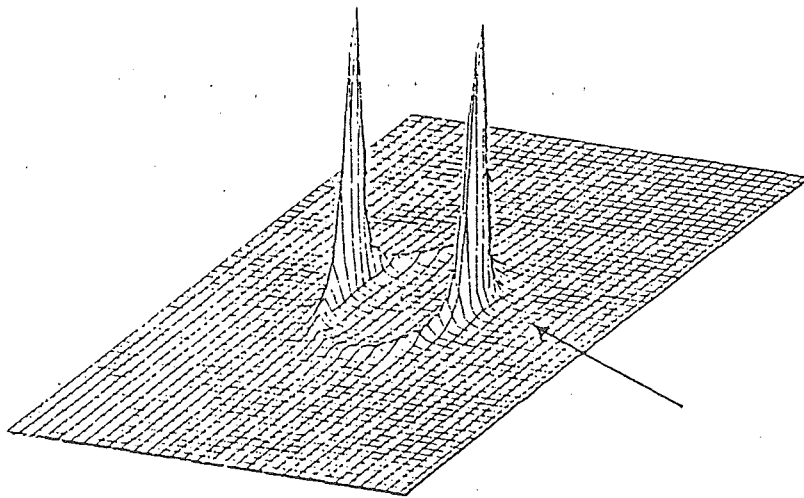


Fig. 5 Streubild der magnetisch ausgerichteten Mizellen bei 25°C. Der Pfeil zeigt auf die Lage des zweiten Debye-Scherrer Ringes.

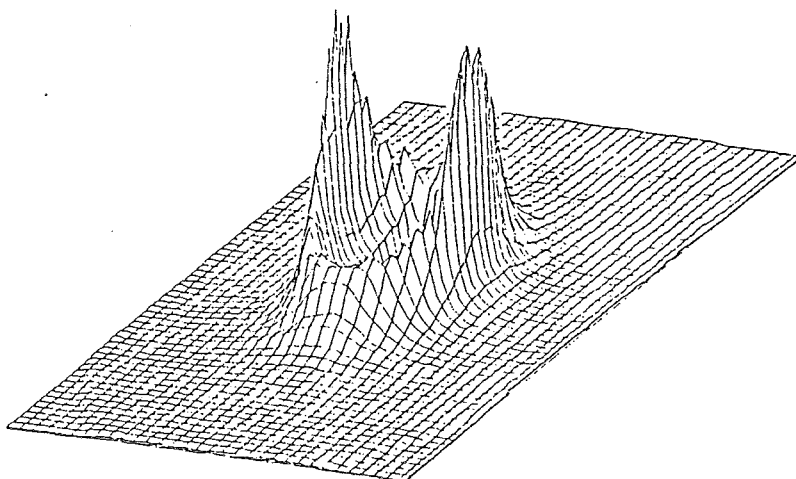


Fig. 6 Wie Fig. 5, aber bei 34°C.
Der Ordinatenmaßstab ist um den Faktor 10 gegen Fig. 5 vergrößert.
Die Messung erfolgte 24 Minuten nach der Messung von Fig. 5.

POLYMER

Neutronenkleinwinkelstreuung an periodisch deformierten Polymeren

A.R.Rennie ^{*}, E.W.Fischer ⁺⁺, B.Ewen ⁺, R.C.Oberthür ⁺⁺

^{*} Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz

⁺ Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

⁺⁺ ILL, Grenoble

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur vorgestellt, die entwickelt wurde, um Polymerproben im Neutronenstrahl periodisch zu deformieren, so daß die Neutronenstreuung solcher Systeme als Funktion der Deformationsamplitude und -frequenz untersucht werden kann. Erste Meßergebnisse, die die Funktionstüchtigkeit dieser Apparatur belegen, geben einen Eindruck von den Konformationsänderungen eines Polymernetzwerkes in einem bisher nicht zugänglichen dynamischen Bereich.

Summary

The small angle neutron scattering from periodically deformed polymers can be measured with the aid of a new dynamic stretching apparatus. First results for this investigation in new space and time domains have provided useful data about relaxations in rubbers.

Dynamic studies using neutron scattering have until recently been limited by the accuracy with which small energy losses can be measured in quasi-elastic scattering experiments. An alternative approach (1) is to look at elastic scattering from permanent or transient non-equilibrium states. Information about the dynamics can be obtained from the time dependence of the scattering as a system is perturbed or more simply from the dependence of the structure of a non-equilibrium state on the rate of energy input. These experiments provide complementary data to that from quasi-elastic scattering in longer time regimes. Periodical mechanical deformation is a good way of exploiting this possibility for relaxation processes in the region of small angle scattering and with time constants in the range 100s - 0.3ms.

We have built a mechanical apparatus that is now capable of utilizing a substantial part of this range (2). A simple mechanical system is used to provide two linear reciprocating motions in anti-phase from a continuously

turning motor shaft. The sample is stretched symmetrically with respect to the incident beam. Speed of the d.c. motor is controlled with feedback to a thyristor regulated supply. A diagram of this equipment is shown in Fig.1. The maximum force is 500N. The normal operating limits are shown in Fig.2.

The electronics and control of the small angle spectrometer D11 at Grenoble was modified to allow collection of 32 spectra from different phase intervals with automatic averaging over many cycles. Control pulses from the mechanical equipment determine these intervals.

First experiments have concentrated on studies of polydimethylsiloxane networks (in collaboration with the CRM, Strasbourg) (3). We have observed the radius of gyration of molecules between network points as a function of strain and frequency. Some results at 10 Hz and room temperature (Fig.3) show marked hysteresis and a relaxation time of about 20ms. This molecular motion has not previously been directly observed.

This cyclic technique has also been tested on the new diffractometer at the ILL, D20.

References:

- (1) R.C. Oberthür, Rev.Phys. Appl. 19, 663 (1984)
- (2) A.R. Rennie, R.C. Oberthür, Rev. Phys. Appl. 19, 765 (1984)
- (3) J.Herz, A.Lapp, C.Picot, R.C.Oberthür, A.R.Rennie,
Symposium on Neutron Scattering, Berlin, 1984, Report of
Hahn-Meitner Institut B411, 222

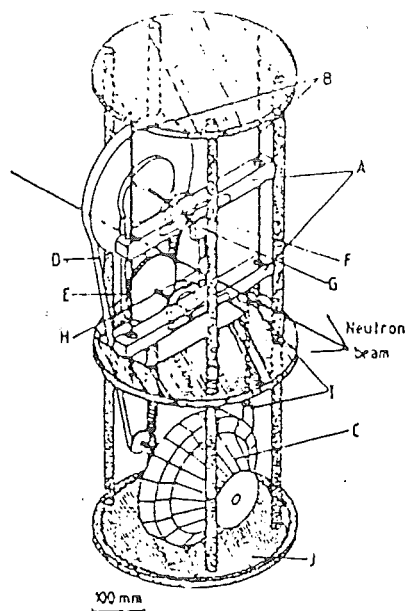


Fig.1: Schematic diagram of the stretching apparatus. A are cross-heads fitted with tall bushes that slide on the guide rods B. C is a d.c. motor with a belt drive (D and E) to two discs with eccentrically mounted pivots F. G is a load cell to measure the force on the sample, H. I is a position transducer. The angle decoders are hidden from view on the upper and lower driven shafts.

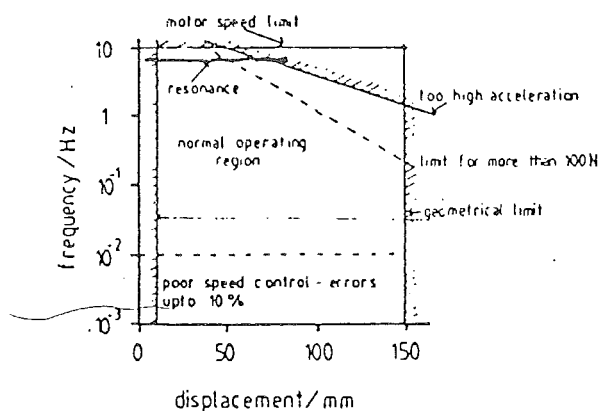


Fig.2: Limits of operation of the mechanical stretching apparatus.

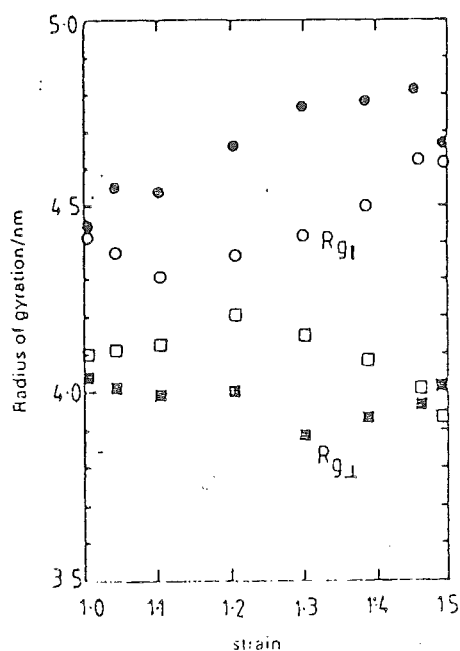


Fig.3: Radius of gyration plotted against tensile strain for a model polydimethylsiloxane network. This material is made by end linking chains ($M_n = 10\,000$) at tetrafunctional groups. The open symbols (\circ , \square for directions parallel and perpendicular to the strain respectively) show the conformation as the network is stretched at a frequency of 10 Hz. The corresponding filled symbols show the relaxation in the second half of the cycle.

Deuterium-markierte Polyurethan-Elastomere mit monodisperser Hartsegmentlängenverteilung für Neutronenstreuexperimente

C.D. Eisenbach*, Cl. Günter** und U. Struth***

Polymer-Institut der Universität Karlsruhe(*),
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg(**)
und Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz(***)

Einleitung

Polyurethan (PU)-Elastomere sind Multiblockcopolymere $[AB]_n$ mit alternierenden sog. Hart- und Weichsegmenten. Aufgrund der Unverträglichkeit der Hart- und Weichsegmente liegt eine nur in groben Umrissen verstandene Mehrphasenstruktur vor; speziell über das Segregationsverhalten (z.B. Größe der Hartdomänen und des Zwischenphasenbereiches) und Zusammenhänge mit der Polydispersität der Segmentlängen sowie auch die Kettenkonformation liegen keine detaillierten Kenntnisse vor (cf.^{1,2)}). Einer der Hauptgründe für diesen begrenzten Wissensstand liegt in dem Syntheseverfahren für segmentierte PU-Elastomere, die zu Polymeren mit einer nicht näher bekannten polydispersen Segmentlängenverteilung und dadurch bedingten komplexen Überstruktur führen.

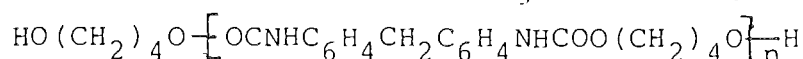
Genauere Einblicke in die o.g. Fragestellungen sind nur durch Untersuchungen an Elastomeren mit bekannter, im Idealfall monodisperser Segmentlängenverteilung zu erwarten; dies läßt sich auch aus den bisher bekannten Untersuchungen mit teil- und perdeuterierten PU-Elastomeren mit statistischer Segmentlängenverteilung folgern²⁻⁵⁾.

Aufbauend auf früheren und z.Zt. noch laufenden Arbeiten⁶⁻⁸⁾ wurden deshalb, ausgehend von perdeuterierten und analogen nicht-deuterierten molekulareinheitlichen Modellverbindungen für das Hartsegment auf Basis 1,1'-Methylen-bis(4-isocyanatobenzol (MDI) und 1,4-Butandiol (BDO) sowie polydispersen deuterierten oder nicht-deuterierten α -Hydro-w-hydroxy-poly(oxytetramethylen) (POTM), Verfahren zur Synthese von entsprechenden maßgeschneiderten PU-Elastomeren, die für Neutronenstreuexperimente zur Untersuchung der o.g. Probleme geeignet sind, ausgearbeitet.

Ergebnisse und Diskussion

Die zur Synthese von (teil)deuterierten PU-Elastomeren zunächst benötigten Ausgangsmaterialien, α -Hydro-w-hydroxy-poly(oxy-1,4-butandiyl- d_8) (d-POTM), 1,1'-Methylen-bis(4-isocyanatobenzol-2,3,5,6- d_4) (MDI- d_8) sowie 1,4-Butan-1,1,2,2, 3,3,4,4- d_8 -diol (BDO- d_8) wurden in mehreren Reaktionsstufen ausgehend von Tetrahydrofuran- d_8 (Produkte: d-POTM und BDO- d_8) bzw. Nitrobenzol (Endprodukt: MDI- d_8) hergestellt.

Wie früher schon gezeigt^{6,7)}, lassen sich molekulareinheitliche Hartsegmentbausteine Diol-n der allgemeinen Formel



durch Verwendung von mit der Tetrahydropyranylgruppe einseitig geschützten BDO (THP-BDO), BDO und MDI, die Umsetzung dieser

Grundstoffe bzw. deren Reaktions- und Folgeprodukte (vor allem Diol-1) in nicht-stöchiometrischen Verhältnissen, und unter Verwendung von zinnorganischen Katalysatoren, bis $n=3$ in hochreiner Form herstellen. Analog diesem Verfahren wurde unter Verwendung von THP-BDO- d_8 und MDI- d_8 im Molverhältnis 2:1 und anschließender acidolytischen Abspaltung der THP-Schutzgruppe das deuterierte d-Diol-1 erhalten⁹⁾.

PU-Elastomere mit monodisperser Hartsegmentlängenverteilung können in einer zweistufigen Reaktion in praktisch jedem Gesamtmolgewicht synthetisiert werden. POTM oder d-POTM ($M_n=2000$) wird zunächst in der Schmelze mit einem mindestens 10-fachen Überschuß an MDI bzw. MDI- d_8 umgesetzt; dieser MDI-Überschuß ist groß genug, um die sog. Vorverlängerung um über 90% zu unterdrücken und kann vor der weiteren Umsetzung mit dem Kettenverlängerer durch flüssig/flüssig Extraktion mit Cyclohexan quantitativ von dem entstandenen sog. Makrodiisocyanat abgetrennt werden. Die anschließende Kettenverlängerung wird in Dimethylacetamid (DMA)-Lösung mit stöchiometrischen Mengen (bezogen auf Makrodiisocyanat) BDO bzw. BDO- d_8 oder eines vorfabrizierten Hartsegmentbausteins Diol-n bzw. d-Diol-n durchgeführt; das mittlere Molgewicht der Einzelkette läßt sich sowohl durch die Stöchiometrie der Reaktanden als auch die Reaktionszeit in einem breiten Bereich kontrollieren. Der Syntheseverlauf ist in Abb. 1 wiedergegeben.

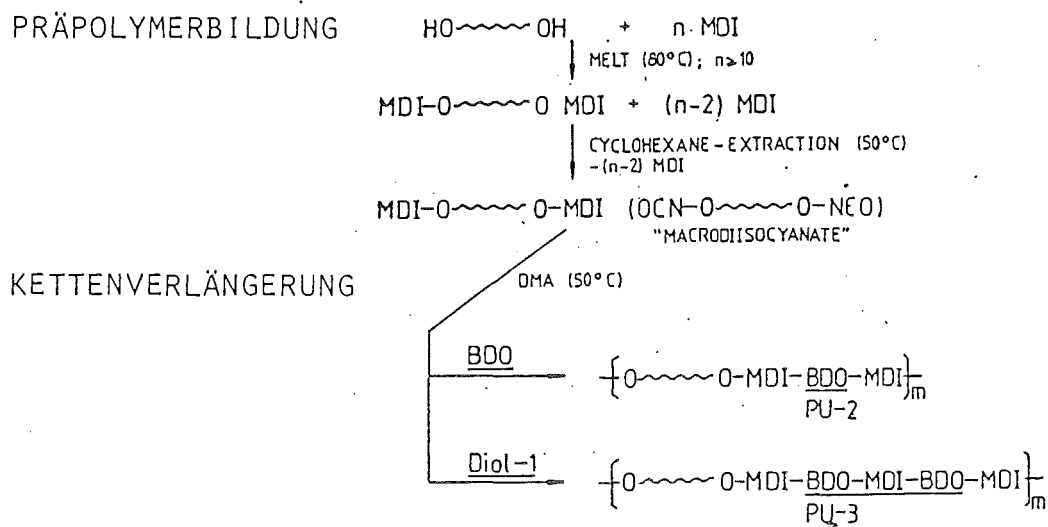


Abb. 1: Syntheschema für Polyurethan-Elastomere mit monodisperser Hartsegmentlängenverteilung

Die Präpolymerbildung, Abtrennung des Rest-MDI sowie die Kettenverlängerungsreaktion lassen sich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) verfolgen bzw. kontrollieren; für die verschiedenste PU-Elastomertypen haben sich Styragelsäulen, DMA als Elutionsmittel und eine Betriebstemperatur von ca. 70°C am geeignetsten herausgestellt. Die aus dem Reaktionsgefäß entnommenen Proben werden vor der GPC-Analyse mit absolutem Methanol versetzt, um die noch vorhandenen hochreaktiven Isocyanatgruppen in das unter den Analysenbedingungen stabile Methylcarbamat zu überführen. Die verschiedenen Stadien der Präpolymerbildung sowie der Kettenverlängerung sind anhand der GPC-Kurven Abb. 2a/b illustriert.

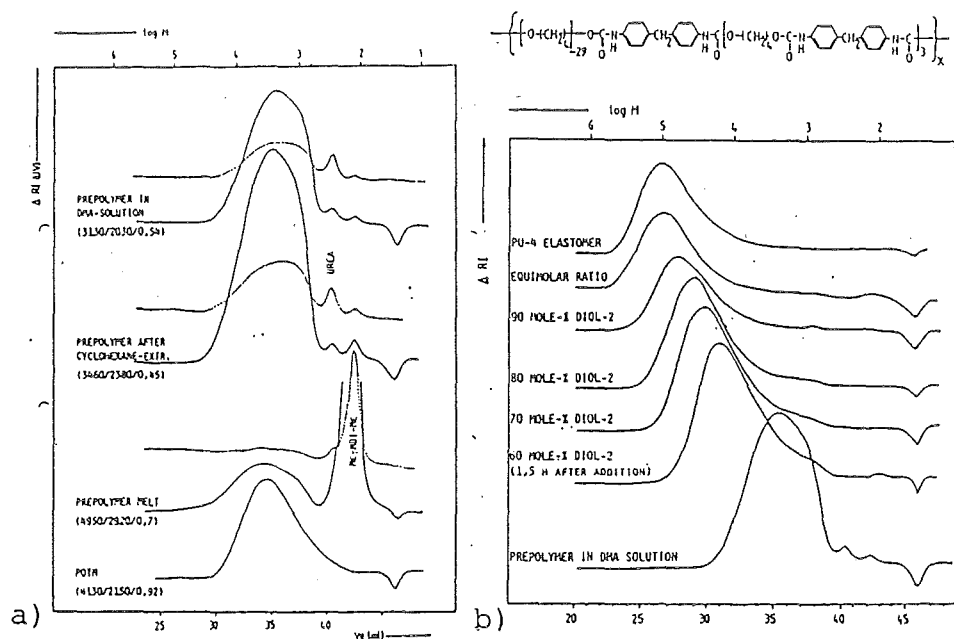
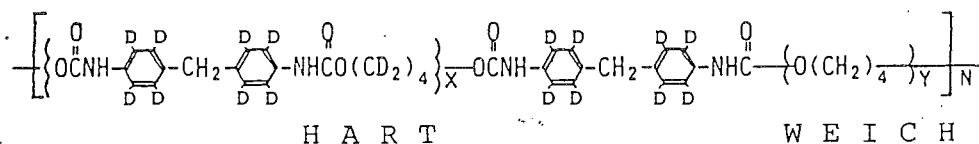


Abb. 2: Gelchromatographische Analyse der Präpolymerbildung und Kettenverlängerung (POTM-2000, MDI und Diol-2)

Nach dem oben beschriebenen Syntheseverfahren wurden unter Verwendung nicht-deuterierter und/oder deuterierter Ausgangsmaterialien eine Reihe von PU-Elastomeren mit monodisperser Hartsegmentlängenverteilung ($x=1,2$) und POTM-Weichsegment vom mittleren Polymerisationsgrad $y=28$ im Gesamtmolekulargewichtsbereich 50.000-150.000, z.B. nur im Hartsegment deuteriert, hergestellt.



Die für Neutronenstreuexperimente benötigten Mischungen aus H- und D-PU-Elastomer wurden aus den jeweiligen nicht-deuterierten, nur im Hart- oder Weichsegment deuterierten oder per-deuterierten Elastomeren mit jeweils übereinstimmendem Gesamt-molegewicht durch Filmgießen der entsprechenden Lösung der beiden Polymeren in DMA hergestellt. Die andere Methode, Filme durch Schmelzpressen herzustellen, kann hier nicht angewendet werden, da bei den dazu erforderlichen relativ hohen Temperaturen infolge einer Umurethanisierungsreaktion, zwischen Hart-segmenten (wie in Modellversuchen nachgewiesen) die mono-disperse Hartsegmentlängenverteilung verloren geht.

Ein erstes Ergebnis der mit diesen PU-Elastomeren durchgeführten Neutronenstreuexperimente und deren vorläufiger Auswertung ist, daß sich der experimentell ermittelte Trägheitsradius der Einzelkette in erster Näherung durch die Annahme eines Gauß-Knäuels für das Weichsegment und eine Zuallsorientierung bzw. -verteilung der Hartsegmente auf die Hartdomänen beschreiben läßt.

Literatur

- 1) R.Bonart, E.H.Müller, J.Macromol.Sci., Phys. B 10, 345 (1974);
C.B.Wang, S.L. Cooper, Macromolecules 16, 11 (1983);
K.K.S.Hwang, D.J.Hemker, S.L. Cooper, Macromolecules 17,
307 (1984); J.Blackwell, C.D.Lee, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed. 21, 2169 (1983);
- 2) J.T.Koberstein, R.S.Stein, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed. 21, 65 (1983)
- 3) J.W.C.van Bogart, P.E.Gibson, S.L.Cooper, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed. 21, 65 (1983)
- 4) C.D.Eisenbach, U.Struth, U.Hahn, E.W.Fischer, unveröffentlicht
- 5) C.D.Eisenbach, W.Gronski, Makromol.Chem.Rapid Commun. 4, 707 (1983)
- 6) C.D.Eisenbach, Cl.Günter, ACS Organic Coatings and Appl.Polym. Sci.Proceedings 49, 235 (1983)
- 7) Cl.Günter, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1982
- 8) C.D.Eisenbach, M.Peuscher, unveröffentlicht
- 9) C.D.Eisenbach, Cl.Günter, U.Struth, Makromol.Chem., in Vorbereitung.

E. Sautter, W. Pechhold

Anisotropie von n-Alkanen in verreckten Polymerschmelzen

Mit dem Streuverhalten kurzer markierter Kettenmoleküle kann die Nahordnung in der Polymerschmelze untersucht werden. In der heterogenen Mischung kann der Strukturfaktor der Oligomereinzelkette durch Extrapolation der Konzentration gegen null gewonnen werden. Es wird gezeigt, daß unter Verwendung der de-Gennes-schen Näherung auch aus Streukurven bei höheren Konzentrationen (bis mind. 25%) der Einzelkettenstrukturfaktor ermittelt werden kann. Man erhält in allen Fällen für die Oligomere in hochmolekularer Umgebung einen größeren Trägheitsradius als in homogener Umgebung. Wird die Matrix verreckt, dann zeigen bei ausreichend hohem Verreckgrad die frei diffundierenden Oligomere ebenfalls Anisotropie.

Die Neutronenstreudaten von langen isotonenmarkierten Polymerketten in der Schmelze werden in vielen Fällen durch die Debye-funktion richtig beschrieben. Dabei ist zu beachten, daß die Debye-funktion als Fouriertransformierte des Irrflugknäuels (Gaußstatistik) im Bereich der Nahordnung keine Aussagen machen kann, da mit dem frei rotierbaren statistischen Element eine Ersatzdarstellung gewählt wurde, die den Konfigurationsmöglichkeiten realer Polymerketten nicht entspricht. Um nun Information über eine Nahordnung in der Schmelze, speziell über Bündelstruktur, zu erhalten, wurden Oligomere als Molekülsonden eingesetzt.

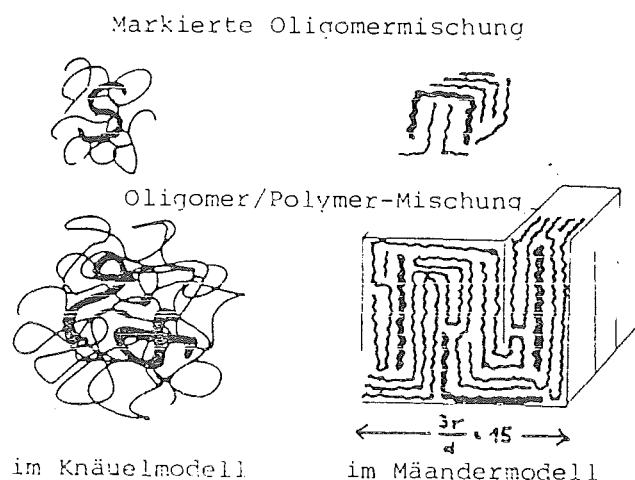


Abb. 1

In Abb. 1 ist die Vorstellung einer Mischung von markierten Oligomeren in nieder- und in hochmolekularer Matrix einmal im Knäuelmodell und im Mäandermodell dargestellt. Da sich im Knäuelmodell Polymerketten ideal verhalten sollen, wird für frei diffundierende Oligomere keine Einschränkung der Konfigurationsmöglichkeiten angenommen. Im Mäandermodell der Polymerschmelze dagegen ist die Superstruktur der Schmelze und damit die gestreckte Länge der Schmelzbündel vom Molekulargewicht abhängig; es wird daher erwartet, daß in der Vergleichsmessung der Strukturfaktoren die Oligomere in Polymermatrix mehr Stabcharakter und größeren Trägheitsradius zeigen unter der Voraussetzung, daß die Oligomere überall gleich wahrscheinlich im Polymerbündel sitzen können.

Streuverhalten der Oligomere in isotroper Schmelze:

Aus dem allgemeinen Ausdruck für die kohärente elastische Streuung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \sum_j b_j \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2$$

kann für homogene Mischungen der gesamte Konzentrationsbereich durch den diff. WQ beschrieben werden:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \phi(1-\phi) \cdot K \cdot M_w \cdot S(q)$$

mit ϕ = Volumenfraktion, $K = \left(\frac{b_{m,H} - b_{m,D}}{M_{mono}} \right)^2 \cdot S \cdot N_L$, Kontrastfaktor

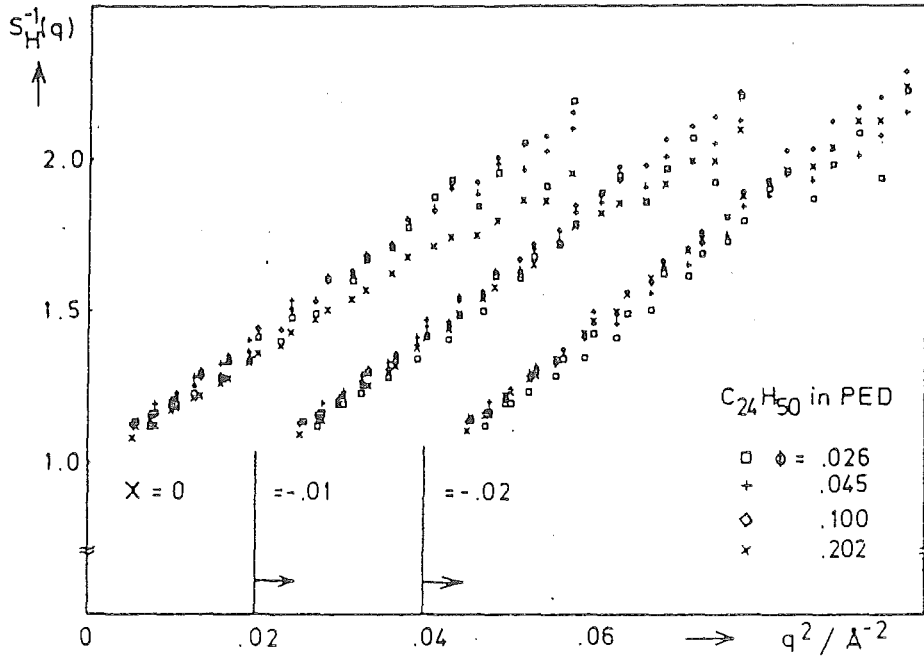
M_w = Molekulargewicht und dem auf 1 normierten Strukturfaktor. In homogenen Mischungen kann der Einzelkettenstrukturfaktor auch bei kleinen Molekulargewichten (geringe Streuintensität) nach Abtrennung der inkohärenten Streubeiträge hinreichend genau bestimmt werden.

In heterogenen Mischungssystemen, hier: sehr unterschiedliche Molekulargewichte, wird die gesamte Korrelationsfunktion aller Ketten eines Typs SAA, also Einzelkettenstreuungsfunktion und Interferenzterme gemessen. Hier kann der Einzelkettenstrukturfaktor der jeweiligen Kettensorte nur im Grenzfall der Konzentration $\phi \rightarrow 0$ beobachtet werden, da die Interferenzterme zwischen gleichen Ketten bei endlichen Konzentrationen auch die Abstandscharakteristiken der anderen Kettensorte enthalten und sich daher nicht mehr ausmitteln. Experimentell wird bei 3% und 6% Oligomergehalt noch Übereinstimmung beobachtet. Eine Linearkombination von beiden Strukturfaktoren ist, wie von Summerfield und King gezeigt, nicht möglich. Eine Verbesserung stellt die von De Gennes mit der Random Phase Approximation für kontinuierlich variierende Konzentrationsfluktuationen abgeleitete Gleichung für den Strukturfaktor der Mischung dar:

$$S^*(q) = \left[\frac{1}{\phi \cdot N_A \cdot S_A(q)} + \frac{1}{(1-\phi) N_B \cdot S_B(q)} - 2\chi \right]^{-1}$$

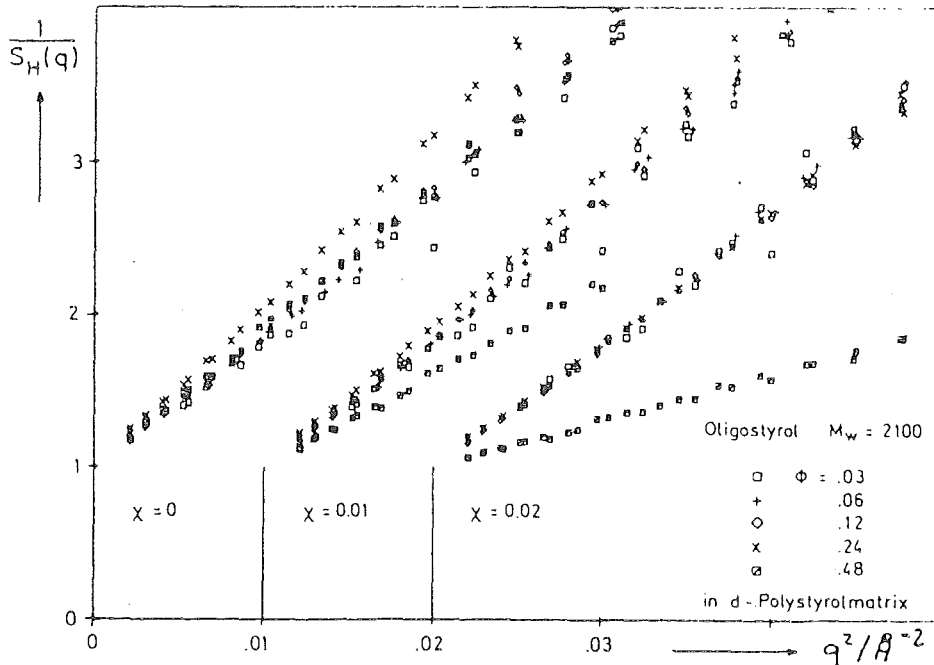
Hier steht A und B für die beiden Komponenten, ϕ = Volumfraktion von

Komponente A, $S_A(q)$ und $S_B(q)$ die jeweiligen Einzelkettenstrukturfaktoren, χ ist der Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter.



Reciprocal structure factor of a concentration serie of n-alkane C₂₄H₅₀ dissolved in deuterated polyethylene. Corrected according to de Gennes for different values of χ (Flory-Huggins interaction parameter). Best fit for $\chi \approx -0.02$.

Abb. 2



Reciprocal structure factor of a concentration serie of oligostyrene dissolved in d-polystyrene separated from matrix scattering with different values of the Flory-Huggins interaction parameter (shifted to the right).

Abb. 3 Coincidence at $\chi = 0.02$ shows the single-chain structure factor $S_H(q)$ in the concentration range up to $\phi = 0.24$

Abb. 2 zeigt die nach de Gennes um den Streubeitrag der hochmolekularen Matrixmoleküle $S_B(q) \approx \frac{2}{q^2 R_{g,B}^2}$ (Näherung) reduzierte reziproke Streufunktion einer Konzentrationsreihe von n-Alkanen in Polyäthylen bei 150°C, aufgetragen in modifizierter Zimm-Darstellung für 3 verschiedene Werte des χ -Parameters. Für $\chi = -0,02$ wird mäßig gute Übereinstimmung erzielt. Gute Übereinstimmung im Konzentrationsbereich 3% bis 24% wird für die Oligostyrol-Polystyrol-Mischung mit $\chi = +0,02$ erzielt (Abb. 3) Die für die Korrektur verwendete Näherung des Strukturfaktors der Matrixmoleküle $S_B(q) = \frac{2}{q^2 R_{g,B}^2}$ ist in dem dargestellten q-Bereich gültig. Der Trägheitsradius $R_{g,B}$ wird aus matched-sample-Streukurven höherer Molekulargewichte bestimmt.

Abb. 4

Trägheitsradius (bezogen auf die gestreckte Kettenlänge von n-Alkanen C_nH_{2n+2}):

In deuterierter Umgebung C_nD_{2n+2} (matched sample) und in deuterierter Polyäthylenumgebung ($-CD_2-$) x

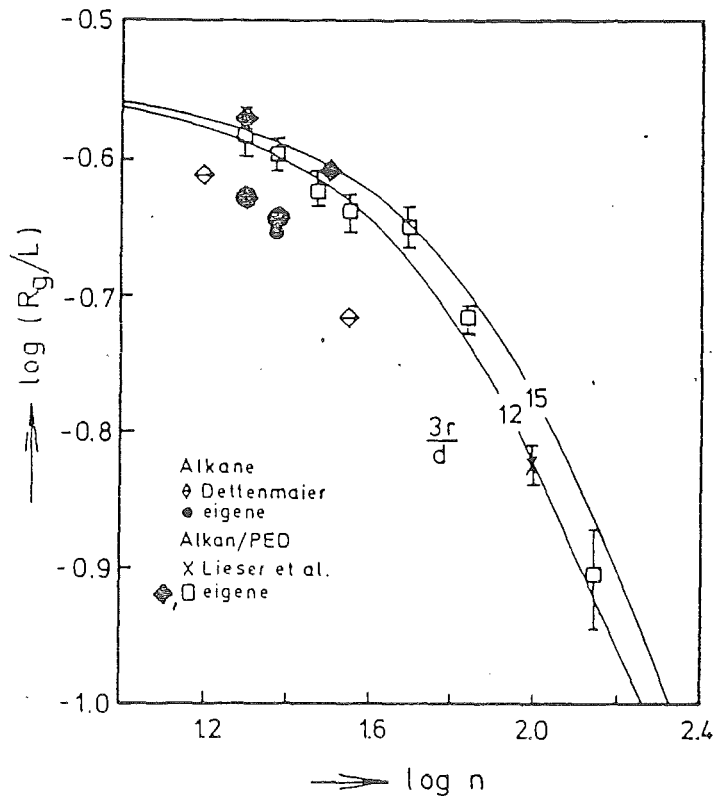


Abb. 4 zeigt als Beispiel die aus dem Guinierbereich der korrigierten Oligomerstreuukurven gewonnenen Trägheitsradien von n-Alkanen in Polyäthylen (aufgetragen ist der Logarithmus des auf die gestreckte Kettenlänge reduzierten Trägheitsradius). Im Vergleich darunter die reduzierten Trägheitsradien von markierten Alkanen in homogener Mischung (kleinere Trägheitsradien); n ist die Zahl der C-Atome. Der bis zu 20% größere Trägheitsradius in Polymermatrix kann mit einer Bündelstruktur erklärt werden. Die ausgezogenen Kurven stellen den theoretischen Verlauf des Trägheitsradius von Alkanen in Polymermatrix für zwei verschiedene Mäanderblockgrößen dar.

Streuverhalten der Oligomere in verreckter Schmelze.

Die Deutung der vorangehenden Ergebnisse als Parallelisierung der Oligomere in einer Bündelstruktur legt eine weitere Prüfung durch Messung der Streukurven von Oligomeren in verreckter Schmelze nahe. Hierzu wurden deuterierte Polyäthylenproben strahlenvernetzt (15 MRad). Mit ca 1% Stabilisator und verschiedenen eingequollenen Alkanen konnten die Mischungen bei Verreckverhältnissen von $\lambda \leq 1,5$ für einige Stunden in der Schmelze ($T = 150^\circ\text{C}$) stabilisiert und gemessen werden. In Tab. 1 sind diese Mischungen aufgeführt. Die Streukurven wurden am 2-dimensionalen Detektor an der Kleinwinkelapparatur D 17 des ILL Grenoble aufgenommen und nach Sektoren parallel und senkrecht zur Verreckrichtung matrixkorrigiert und ausgewertet. Die niedrigen Verreckverhältnisse von Polyäthylen ergeben hier nur Unterschiede im Trägheitsradius, die innerhalb des Fehlerbalkens liegen. Das Ergebnis von $R_{g\parallel} = 11.5 \text{ \AA}$ zu $R_{g\perp} = 10.5 \text{ \AA}$ einer Probe mit 50% $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ in deuteriertem Polyäthylen kann wegen der hohen Konzentration nicht mehr nach de-Gennes abgetrennt werden und zeigt daher im Wesentlichen die Orientierung der kohärent streuenden deuterierten Matrix.

Eine bessere Situation ergibt sich bei protoniertem Isoprenkautschuk, der sich bei 65°C mit 8.5 Vol-% protoniertem bzw. 7.5 Vol-% deuteriertem n-Alkan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (bzw. $\text{C}_{20}\text{D}_{42}$) quellen ließ. Die Alkane zeigen nur leichtes Clustern:

$\frac{d\Sigma(q \rightarrow 0)}{d\lambda} \bigg|_{\text{exp}} / \frac{d\Sigma(q \rightarrow 0)}{d\lambda} \bigg|_{\text{th.}} = 1.57$. Die Proben wurden bei zwei verschiedenen Verreckverhältnissen $\lambda = 2.6$ und $\lambda = 4.0$ gemessen. Abb. 5 zeigt die Wirkungsquerschnitte der mit protonierten und deuterierten Alkanen versehenen Proben; jeweils gemittelt im parallelen und senkrechten Sektor. Nach Abtrennung der inkohärenten Matrixstreuung erhält man für das Verhältnis der Trägheitsradien parallel und senkrecht 1.058 ($\lambda = 2.6$) und 1.075 ($\lambda = 4.0$). Die frei diffundierenden Alkane sind offenbar auch in der Kautschukmatrix orientiert.

Die Anisotropie der Streukurven kann in einem Scherbandmodell gedeutet werden, wo ein Teil der Mäanderbündel orientiert und zu Scherbändern aufgezogen ist, Abb. 6.

Eine Berechnung der Trägheitsradiusverhältnisse zum isotropen Trägheitsradius über dem Verreckverhältnis zeigt Abb. 7. Die R_g -Verhältnisse für $\lambda = 2.6$ und 4.0 sind eingetragen. Die gerechneten Kurven gelten für Bündel mit 5×5 Ketten ($\frac{r}{a} = 5$), für eine Maximalscherung $\gamma_{\text{max}} = 10$ und die freie Enthalpie der Orientierung der Mäanderblöcke $\frac{\Delta G_{\text{ori}}}{kT} = 0.59$ bzw. 0.69. Detailliertere Ergebnisse sind nach jetzigem Stand nur mit hoch verreckbaren (wie Kautschuk) und hinreichend stabilen Proben zu gewinnen.

Mischungstabelle

n-Alkane gelöst in:

		ϕ	$d\Sigma/d\Omega(q \rightarrow 0)/\text{cm}^{-1}$		$R_g/\text{\AA}$	λ	$R_{g\parallel}$ $R_{g\perp}$
			th.	exp.			
n-Alkan	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ in $\text{C}_{20}\text{D}_{42}$	0.044	0.133	0.147	$5.64 \pm .15$		
	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ in $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$	0.043	0.135	0.173	$6.54 \pm .16$		
PED	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ in PED	0.06	0.159	0.222	$6.40 \pm .25$	1.44	$6.75 \pm .17$ $6.6 \pm .26$
vernetzt	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ in PED	0.06	0.254	0.238	$9.40 \pm .3$		
(15 MRad)		0.50	1.125	0.5	a)	1.25	$11.5 \pm .6$ $10.5 \pm .6$ b)
	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ in PED	0.06	0.396	1.74	a) 17.2		
Isopren-	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ in IR	0.085	0.001				
kautschuk	$\text{C}_{20}\text{D}_{42}$ in IR	0.075	0.162	0.255		2.6	$7.49 \pm .28$ $7.02 \pm .28$
vernetzt	aus Anpassung im Bereich $0.058 < q < 0.2$:						
(30 MRad)			$\lambda = 2.6$	$R_{g\parallel}/R_{g\perp} = 1.058$			
			$\lambda = 4.0$	$R_{g\parallel}/R_{g\perp} = 1.075$			

a) nur teilweise eingequollen, clustern

b) noch nicht matrixstrukturfaktor-korrigiert.

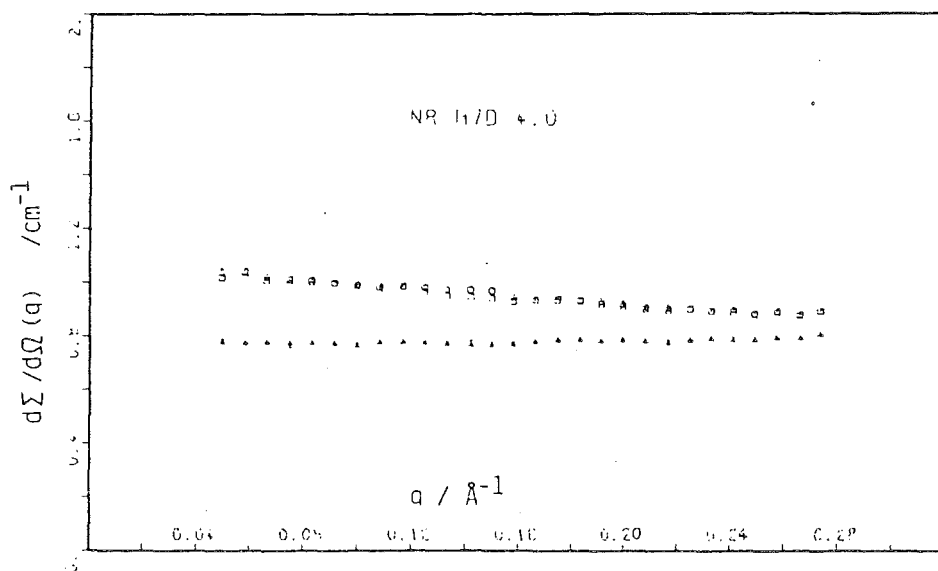


Abb.5 Diff. Streuquerschnitt von verstrecktem ($\lambda = 4.0$) Isopren-kautschuk IR 305 (strahlenvernetzt 30 MRad)

$\Delta, +$ gequollen bei 65 °C mit 8.5 vol-% $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ $\Delta = \parallel$, $+$ \perp

\square, \circ gequollen bei 65 °C mit 7.5 vol-% $\text{C}_{20}\text{D}_{42}$ $\square = \parallel$, $\circ = \perp$

Trägheitsradien der sektorgemittelten Streuintensitäten

nach Matrixkorrektur: $R_{g\parallel} = 7.5 \text{ \AA}$ und $R_{g\perp} = 7.0 \text{ \AA}$

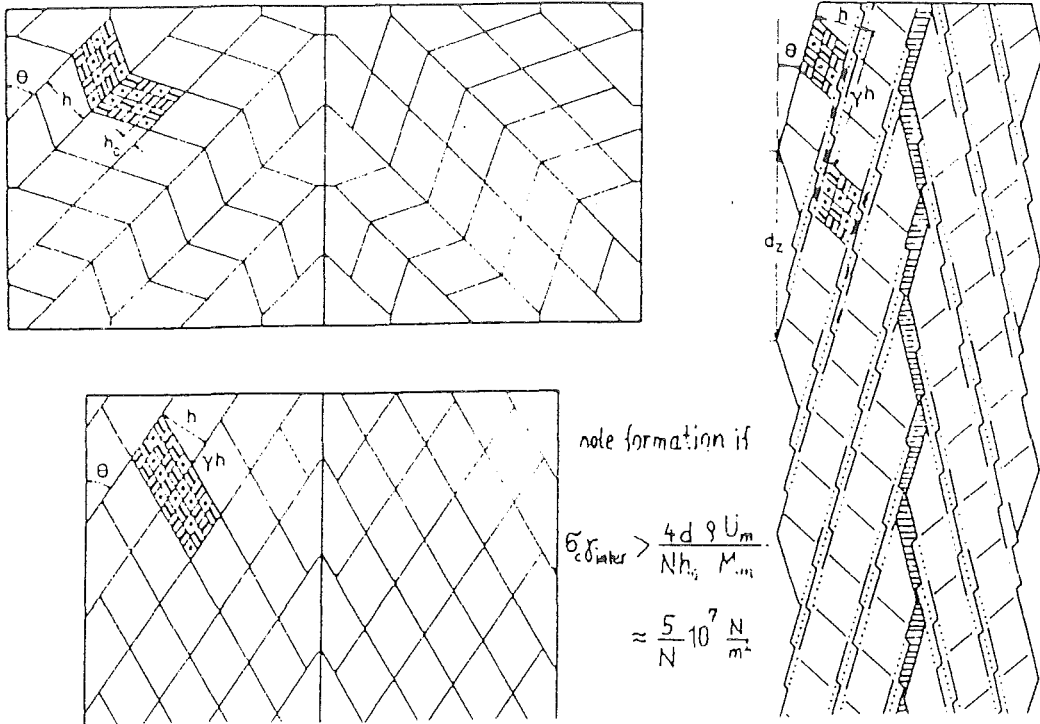
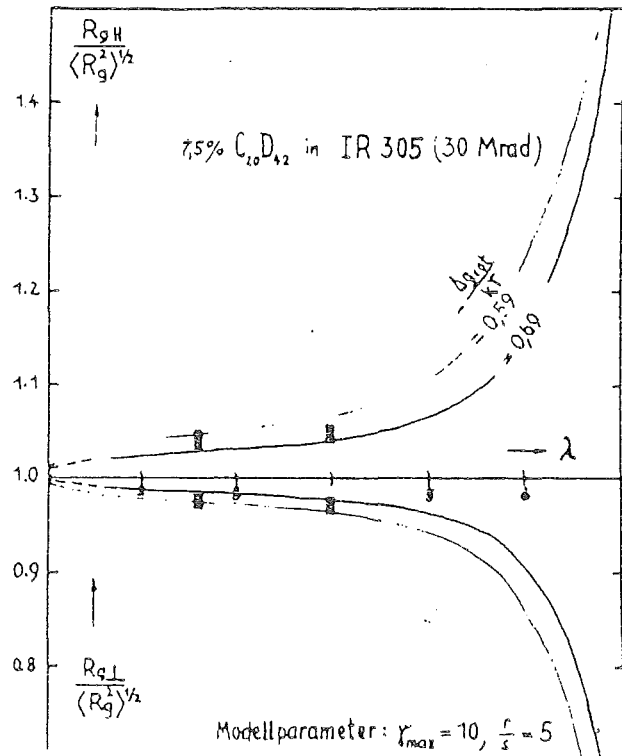


Abb. 6 Zur Bestimmung der Anzahl der orientierten Mäanderblöcke in der Schmelze; links im isotropen, rechts im deformierten Zustand der Schmelze.

Abb.7 Trägheitsradiusverhältnisse parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung von frei diffundierenden n-Alkanen $C_{20}D_{42}$ in Isoprenkautschukmatrix bei $T = 65^\circ C$. Exp. Werte bei $\lambda = 2.6$ und 4.0 . Theoretische Kurven gerechnet für Scherbänder im Mäandermodell.



Die beschriebenen Untersuchungen zur Nahordnung in Polymerschmelzen werden flankiert durch Messung der optischen Doppelbrechung von verstreckten gequollenen Polymerschmelzen und Bestimmung der magnetischen Doppelbrechung in Polymeren, Oligomeren und Polymerschmelzen.

Wir danken dem BMFT für die Unterstützung dieses Forschungsprojekts.

Molekülkonformationen, Segregierung und Transesterifizierung in Polyethylenterephthalat

D. Wiswe, J.W. Gilmer und H.G. Zachmann, Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Hamburg

K. Hahn, J. Kugler und E.W. Fischer, Institut
für Physikalische Chemie, Universität Mainz

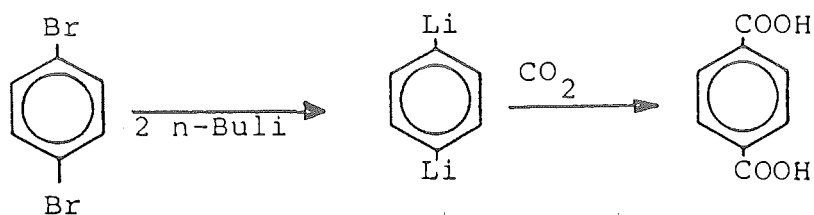
W. Wu, National Bureau of Standards, Washington

Zusammenfassung

Deuteriertes Polyethylenterephthalat wurde aus deuteriertem Ethylenglykol und deuteriertem Dimethylterephthalat, das aus 1,4-Dibrombenzol erhalten wurde, synthetisiert. Amorphe Proben für die Neutronenstreuung wurden durch Mischen von deuteriertem und nichtdeuteriertem Material in der Lösung sowie durch anschließendes Ausfällen, Aufschmelzen und Abschrecken hergestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß als Folge einer Transesterifizierung ein Blockcopolymeres aus deuterierten und protonierten Kettenteilen entsteht, und daß eine Segregation von deuterierten Domänen auftritt. Unter Anwendung neuer theoretischer Überlegungen konnte das durchschnittliche Molekulargewicht der Blöcke, der Trägheitsradius eines Molekülblockes sowie die Größe der segregierten Bereiche quantitativ bestimmt werden. Außerdem wurde die Abnahme der Blocklänge als Funktion der Aufschmelzzeit ermittelt und daraus Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Transesterifizierungsreaktion gezogen.

Synthese

Die Proben wurden durch Transesterifizierung von Dimethylterephthalat und Ethylenglykol mit anschließender Polykondensation in der Schmelze synthetisiert. Das deuterierte Ethylenglykol war käuflich erworben. Die deuterierte Terephthalsäure wurde aus deuteriertem 1,4-Di-Brombenzol entsprechend der nachfolgenden Reaktion gewonnen.



Die deuterierten und protonierten Proben hatten aufgrund viskosimetrischer Messungen ein Molekulargewicht von 23 000.

Abb. 1 zeigt die GPC-Kurven der beiden Proben. Man sieht, daß sie die gleiche Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Mischung des deuterierten und des nichtdeuterierten Polyethylenterephthalats

Die Proben wurden in Hexafluorisopropanol gelöst, das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt. Anschließend wurden die Proben in einer Heizpresse unter Vakuum zu Folien gepreßt und aus der Schmelze auf Raumtemperatur abgeschreckt. Tabelle 1 zeigt das Molekulargewicht nach dem Pressen von Blindproben mit einem ursprünglichen Molekulargewicht von 35 500 bzw. 51 700. Man sieht, daß nach einem Aufschmelzen bei 275°C über 3 Minuten für Proben mit einem Molekulargewicht von 23 000, wie es für die Neutronenstreuung benutzt wurde, kein Abbau eintritt.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die Streukurven von Proben mit 3 verschiedenen Zusammensetzungen in verschiedenen Winkelbereichen aufgenommen (Abb. 2, 3, 4a und 4b). Aus dem Verlauf der Streuung bei kleinen Winkeln mußte geschlossen werden, daß eine Segregation in Bereichen mit hohem Anteil an deuteriertem Material auftritt. Mit Hilfe einer neuentwickelten Theorie der Streuung durch solche segregierte Bereiche konnten die Streukurven ausgewertet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man

erkennt, daß das durch die Neutronenstreuung gemessene Molekulargewicht bedeutend kleiner ist als das ursprüngliche der Probe. Da mit anderen Methoden (beispielsweise Viskosität) keine wesentliche Änderung des Molekulargewichtes feststellbar war, muß aus dem Ergebnis geschlossen werden, daß durch Transesterifizierung ein Blockcopolymeres aus deuterierten und protonierten Blöcken erhalten wurde und das gemessene "Molekulargewicht" dasjenige eines Blocks ist. Die erhaltenen Trägheitsradien stimmen befriedigend mit theoretisch berechneten überein.

Aufschlüsse über die Kinetik der Transesterifizierung erhält man, wenn man die aus Messungen der Neutronenstreuung ermittelten Molekulargewichte der Blöcke als Funktion der Aufschmelzzeit aufträgt. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse einer solchen Messung. Man sieht, daß die Transesterifizierung sehr schnell vorsichgeht.

In einem weiteren Versuch wurden Proben mit einem Molekulargewicht von 47 000 10 Sekunden lang bei 250°C aufgeschmolzen. Die Transesterifizierung war in diesem Fall bedeutend geringer. Das Molekulargewicht der Blöcke betrug in diesem Fall 27 000. Mit derartigen Proben wurden Kristallisations- und Verstreckversuche durchgeführt. Die Ergebnisse werden zur Zeit ausgewertet.

Tab. 1: Molekulargewicht von Polyethylenterephthalat nach dem Pressen unter Vakuum bei verschiedenen Temperaturen T_m über verschiedene Zeiten t_m und bei verschiedenen Drücken P

Bedingungen des Pressens			Molekulargewicht (M_w)	
Aufschmelzzeit (min)	Druck bar	Temperatur der Schmelze °C	Probe 1 ursprünglich $M_w = 35\ 300$	Probe 2 ursprünglich $M_w = 51\ 700$
3	40	275	34 600	41 100
3	40	285	36 100	42 500
3	60	275	32 100	40 500
3	60	285	36 900	43 300
5	40	275	35 400	42 600
5	40	285	37 100	45 800

Tab. 2: Molekulargewicht M_w , Trägheitsradius R_g und Größe a der segregierten Bereiche

Verhältnis des deuterierten Anteils zum protonierten	M_w aus Licht- streuung	" M_w " aus Neu- tronen- streuung	R_g (nm) gemessen	R_g (nm) berech- net	a (nm)
50/50	23 000	1 200	1,1	1,3	22
65/35	23 000	1 200	1,1	1,3	27
85/15	23 000	1 600	1,2	1,5	30

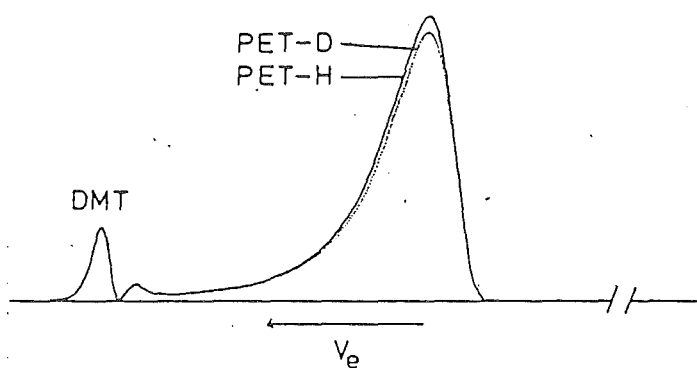


Abb. 1: GPC-Kurven des deuterierten und des protonierten Polyethylenterephthalats.

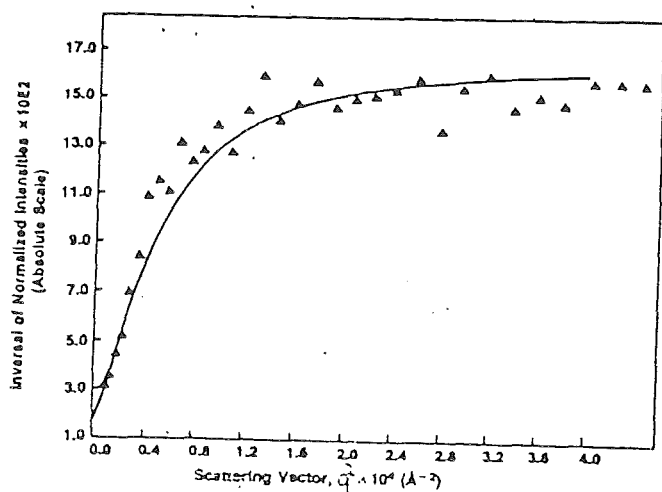


Abb. 2: Reziproke normierte Streuintensität als Funktion von q^2 , mit $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, für eine Probe der Zusammensetzung 50/50 PETD/PETH.
▲ experimentelle Ergebnisse,
— theoretische Ergebnisse.

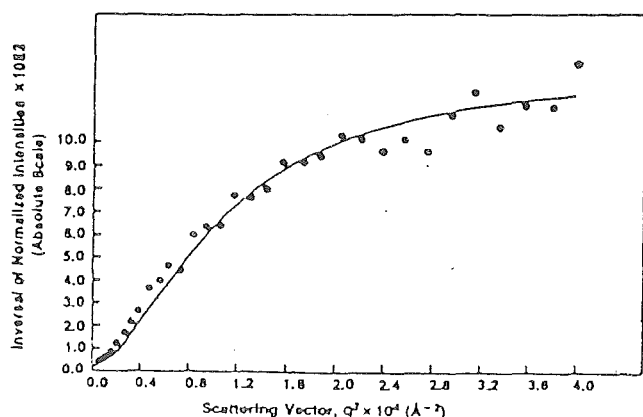


Abb. 3: Reziproke normierte Streuintensität als Funktion von q^2 , mit $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, für eine Probe der Zusammensetzung 85/15 PETD/PETH.
● experimentelle Ergebnisse,
— theoretische Ergebnisse.

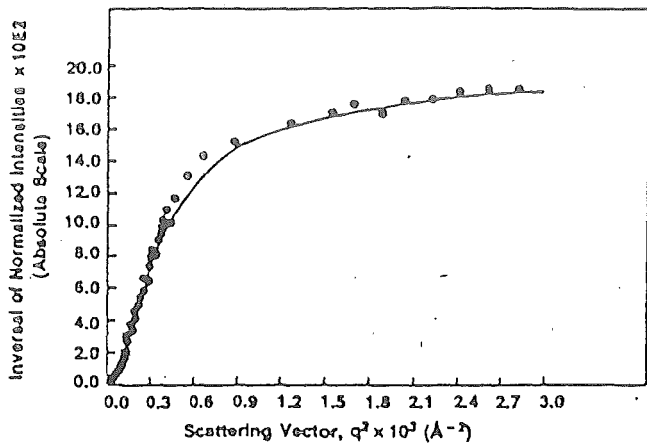


Abb. 4a: Reziproke normierte Streuintensität als Funktion von q^2 , mit $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, für eine Probe der Zusammensetzung 65/35 PETD/PETD.
 ● experimentelle Ergebnisse,
 — theoretische Ergebnisse.

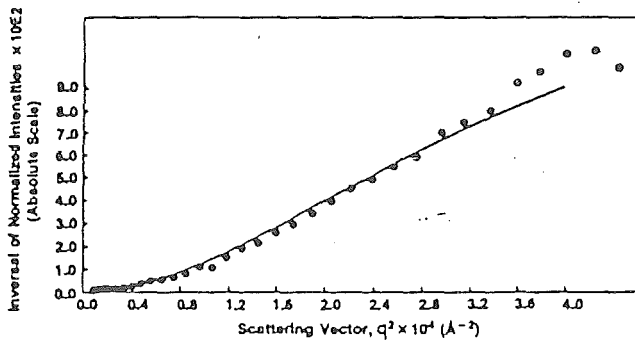


Abb. 4b: Wie 4a aber bei kleineren Streuwinkeln.

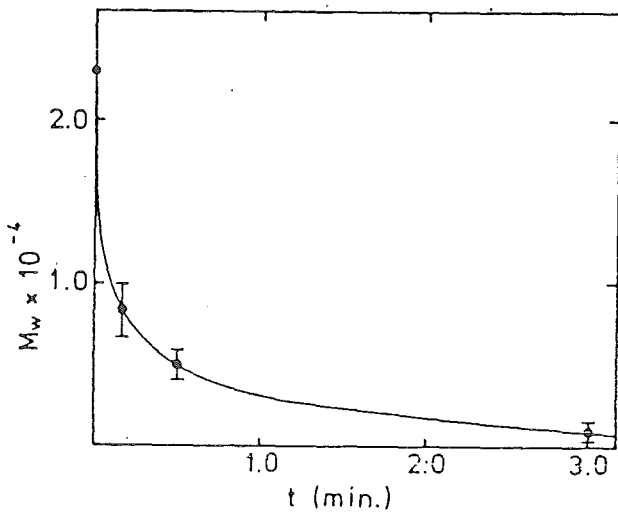


Abb. 5: Molekulargewicht der deuterierten Blöcke M_w als Funktion der Aufschmelzzeit t bei 280°C .

BIOLOGIE

NACHWEIS VON KONFORMATIONÄNDERUNGEN DER F_1 ATPase AUS
MICROCOCOCCUS LUTEUS DURCH UNTERSUCHUNG DER ENZYMKINETIK
UND NEUTRONENKLEINWINKELSTREUUNG

T. Nawroth und K. Dose (Institut für Biochemie der Johannes Gutenberg
Universität Mainz)

H. Conrad (Projekt Spallationsneutronenquelle / IFF der Kernforschungs-
anlage KFA Jülich)

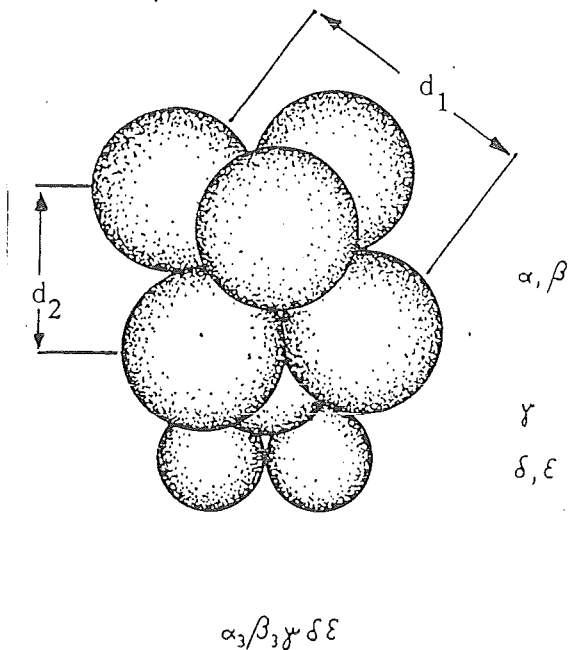


Abb. 1: Hypothetischer Aufbau der
 F_1 ATPase aus den
Protein-Untereinheiten.

ATP-Synthase (EC 3.6.1.34) ist ein Membranprotein vom Molekulargewicht 480 000, das in nahezu allen Lebewesen vorkommt. Das Enzym wandelt Energie, die zunächst in Form eines Membranpotentials vorliegt, in chemische Bindungsenergie um. Das gebildete Molekül ATP (Adenosintriphosphat) dient als universeller Energiespeicher der Zellen. Die reversible chemische Reaktion ($\text{ADP} + \text{P}_i \rightleftharpoons \text{ATP}$) ist mit einem gerichteten Protonentransport durch die Membran gekoppelt⁽¹⁾. Entsprechend besteht die ATP-Synthase aus zwei trennbaren Teilen, dem membranintegrierten F_o -Teil (Protonentranslokator) und der membranperipheren F_1 ATPase (Reaktionsort).

Der Teilkomplex F_1 ATPase enthält 80% der Masse der ATP-Synthase, trägt die katalytischen Zentren und besteht aus 5 verschiedenen Arten von Protein-Untereinheiten, die nach fallendem Molekulargewicht (60 000 bis 20 000) mit α , β , γ , δ und ϵ benannt werden^(2,3). Die aus chemischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgeleitete hypothetische Struktur der F_1 ATPase ist in Abb. 1 dargestellt. Das Enzym wurde aus *Micrococcus luteus* ATCC 4698, einem aeroben Bakterium, isoliert⁽⁴⁾ und durch Neutronenkleinwinkelstreuung am FRJ-2 (DIDO) Reaktor der KFA Jülich untersucht.

Die in Anwesenheit des Stabilisators Glyzerin ermittelte Streukurve der F_1 ATPase glich weitgehend dem früher ⁽⁵⁾ am ILL, Grenoble, erhaltenen Streuprofil des Enzyms in reinem D_2O -Puffer. Aus den beobachteten Nebenmaxima der Streukurve bei $k = 1,1 \text{ nm}^{-1}$ und 2 nm^{-1} wurden, in Übereinstimmung mit der Interpretation von Röntgenstreudaten ⁽⁶⁾, die in Abb. 1 dargestellten Abstände der großen Untereinheiten ($d_1 = 5,7 \text{ nm}$ und $d_2 = 3,1 \text{ nm}$) abgeleitet. Der Streumassenradius der F_1 ATPase in D_2O -Puffer betrug bei pH 7,5 und 20°C $R_g = 4,3 \text{ nm}$. Während der ATPase-Reaktion treten

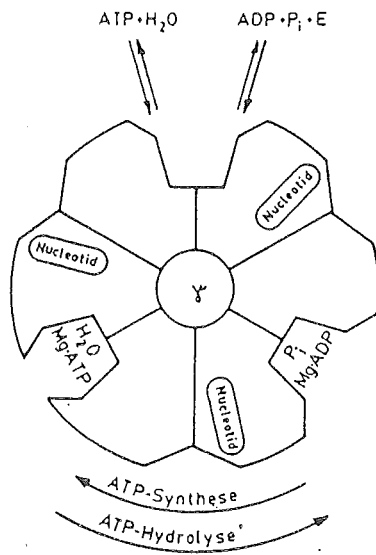


Abb.2: Schematische Darstellung des hypothesierten "alternating site" Mechanismus der ATPase-Reaktion.

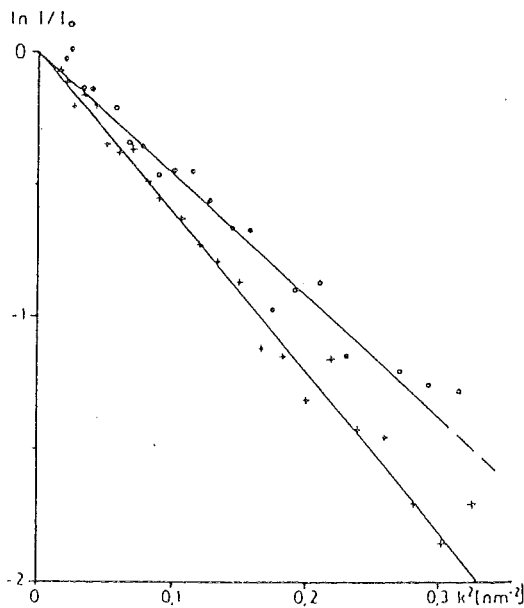


Abb.3: Neutronenkleinwinkelstreuung der F_1 ATPase in Anwesenheit (o) und Abwesenheit (+) von NaN_3 .

vermutlich Änderungen der räumlichen Struktur des Proteins auf. Wie in Abb. 2 schematisch dargestellt ist, nehmen die im Grenzbereich zweier großer Untereinheiten (α, β) lokalisierten katalytischen Zentren dabei vermutlich unterschiedliche Konformationen an (umlaufender struktureller Zustand, alternating site mechanism ^(2,3)). Daher wurden zum Nachweis von Konformationsänderungen mit Neutronenkleinwinkelstreuung solche Modifikationen der F_1 ATPase untersucht, die eine Variation der enzymatischen Aktivität aufwiesen. Natriumazid (NaN_3) bewirkt bereits in kleinen Mengen ($0,1 \text{ g/l}$) eine vollständige, irreversible Inhibition der F_1 ATPase. Andere Proteine, z.B. das Bakteriorhodopsin, werden in ihrer biologischen Aktivität jedoch meist nicht beeinträchtigt. Wie in Abb. 3 gezeigt ist, wurde durch Neutronenkleinwinkelstreuung von Lösungen der F_1 ATPase in Anwesenheit und Abwesenheit von 1 g/l NaN_3 eine Strukturänderung des Proteins durch den Inhibitor nachgewiesen. Offensichtlich bildet die drastische Kontraktion des Enzyms von $R_g = 4,3 \text{ nm}$ auf $R_g = 3,7 \text{ nm}$ die strukturelle Basis für die Inhibition der biologischen Aktivität.

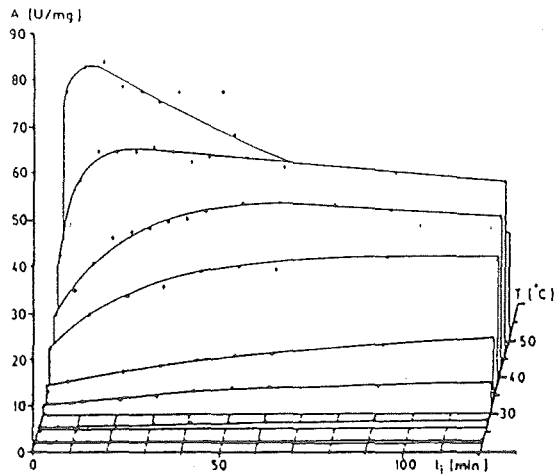


Abb. 4: Thermokinetische Kontrolle der Enzymaktivität der F_1 ATPase aus *M. luteus*.

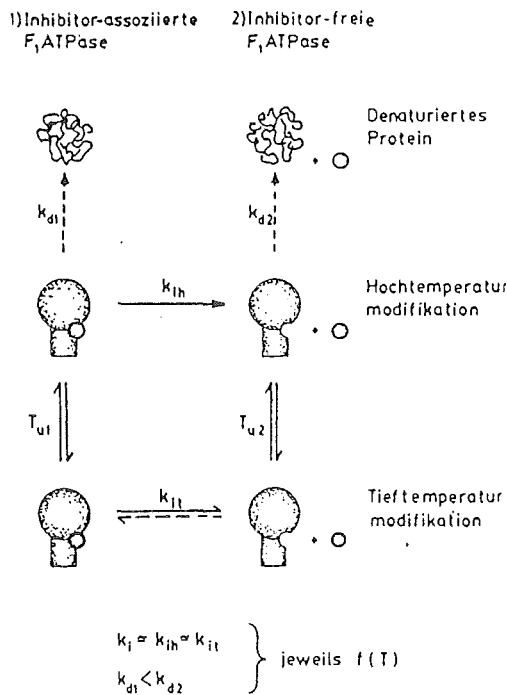


Abb. 5: Schematische Darstellung der Prozesse, die zur thermokinetischen Kontrolle der ATPase-Aktivität führen.

Die Beeinflussung der Struktur der F_1 ATPase durch Variation der Temperatur wurde mit Neutronenkleinwinkelstreuung und durch Studium der Enzymkinetik untersucht^(7,8). Wie in Abb. 4 dargestellt ist, variiert die enzymatische Aktivität der F_1 ATPase im Bereich von 10 bis 50°C um drei Größenordnungen. Als weiterer Effekt tritt beim biologischen Test des Enzyms in hoher Verdünnung ($c = 0,2 \text{ mg/l}$) die Ablösung eines Inhibitorproteins vom Enzym auf. Die Ablösung des Inhibitors, einer kleinen Untereinheit der F_1 ATPase, ist ihrerseits zeit- und temperaturabhängig (thermokinetische Kontrolle der ATPase-Aktivität). Die Bindungskonstante des Inhibitors beträgt $k = 2,4 \times 10^{-8} \text{ Mol/l}$. Oberhalb einer Temperatur von 40°C (in H_2O) bzw. 50°C (in D_2O) tritt eine merkliche thermische Denaturierung der F_1 ATPase auf. Die Vorgänge sind in Abb. 5 schematisch zusammengefaßt. Die postulierten Strukturumwandlungen bei T_{u1} und T_{u2} laufen im Bereich reversibler Aktivitätsänderungen ab. Die thermokinetische Kontrolle der ATPase-Aktivität konnte durch ein entsprechendes kinetisches Modell formuliert werden. Im Bereich von 10 bis 70°C

wurde eine Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Enzymaktivitäten von mehr als 90% erzielt. Als Ergebnis wurde die Arrhenius-Darstellung der Aktivität der

Inhibitor-assoziierten und der Inhibitor-freien F_1 ATPase erhalten. Bei beiden Formen zeigt die Änderung der Aktivierungsenergie der enzymatischen Reaktion eine Strukturänderung des Enzyms bei 34,5°C (s. Abb. 7b) bzw. 28,5°C an.

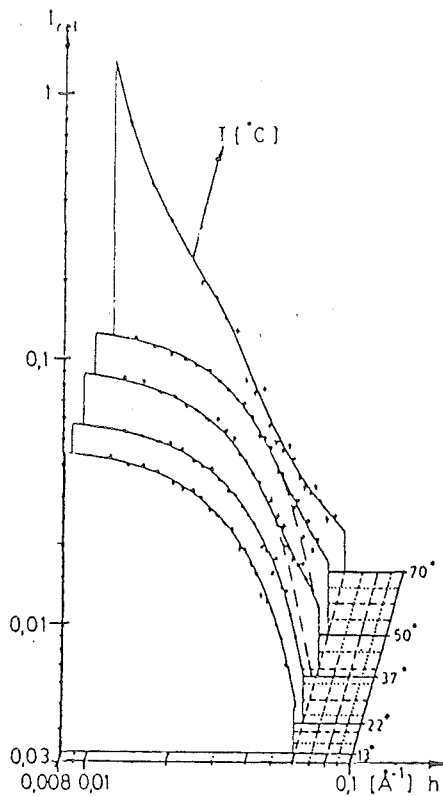


Abb. 6: Temperaturabhängige Neutronenkleinwinkelstreuung der Inhibitor-assoziierten F_1 ATPase

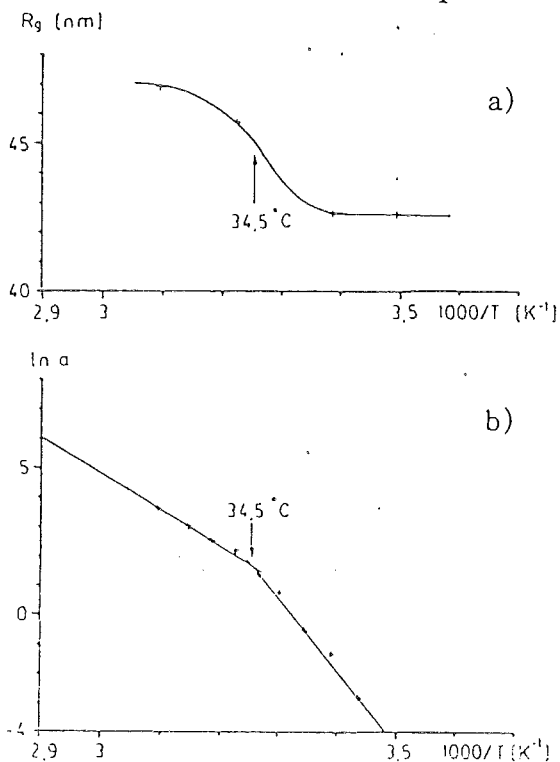


Abb. 7: Nachweis einer thermisch induzierten Konformationsänderung der F_1 ATPase durch :
a) Neutronenkleinwinkelstreuung
b) Kinetische Untersuchung.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Neutronenkleinwinkelstreuung der F_1 ATPase wurde am FRJ-2 ein temperaturkontrollierbarer Probenstand aufgebaut. Die Temperierung der fensterlos im Vakuum montierten Quarzküvetten erfolgte durch eine Kombination von Peltierelementen und elektrischen Heizelementen. Wie in Abb. 6 dargestellt ist, trat bei der temperaturabhängigen Neutronenkleinwinkelstreuung der F_1 ATPase erst bei 70°C eine Denaturierung des Enzyms (in D_2O) auf. Im Bereich reversibler Aktivitätsänderungen der Inhibitor-assoziierten F_1 ATPase traten signifikante Änderungen des Streuprofiles auf. Wie in Abb. 7a dargestellt ist, wurde außer der nur im Anfang erfaßten Veränderung im Weitwinkelbereich der Streukurve bei 35°C eine sprunghafte Veränderung des Streumassenradius von $R_g = 4,3$ nm auf $R_g = 4,7$ nm nachgewiesen. Wie der Vergleich mit der Arrhenius-Darstellung der Enzymaktivität (s. Abb. 7b) zeigt, geht die Aufweitung der Proteinstruktur mit einer Änderung der biologischen Aktivität einher. Die Untersuchung der angedeuteten Änderung des Streuprofiles im Weitwinkelbereich ($k > 0,3$ nm $^{-1}$) mußte wegen der begrenzten Strahlzeit der Zukunft vorbehalten bleiben. Hieraus und aus dem Vergleich mit den Streukurven der Inhibitor-freien F_1 ATPase soll auf die Anordnung der Untereinheiten der F_1 ATPase geschlossen werden.

- 1) Mitchell, P. (1966) Chemiosmotic Coupling and Photosynthetic Phosphorylation. Glynn Research Ltd., Bodmin U.K.
- 2) Futai, M. und Kanazawa, H. (1983) Microbiol. Rev. 47, 285
- 3) Vignais, P.V. und Satre, M. (1984) Molecular and Cellular Biochemistry 60, 33
- 4) Scheurich, P.E., Schäfer, H.-J. und Dose, K. (1978) Eur. J. Biochem. 88, 253
- 5) Nawroth, T., Stuhmann, H.B., und Dose, K. (1980) Hoppe Seyler's Z. Physiol Chem. 361, 1482
- 6) Furuno, T., Ikegami, A., Hihara, H., Yoshida, M. und Kagawa, Y. (1983) J. Mol. Biol. 170, 137
- 7) Nawroth, T., Conrad, H., Rathgeber, G., Schäfer, H.-J. und Dose, K. (1983) Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 364, 1186
- 8) Nawroth, T., Conrad, H. und Dose, K. (1983) Deutsche Gesellschaft für Biophysik, Jahrestagung 1983, München / GSF-Bericht 5/83, P2-36

Neutronendiffraktionsexperimente an teilweise deuteriertem Retinal in Bakteriorhodopsin

F. Seiff, I. Wallat, P. Ermann und M.P. Heyn

Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, Abt. Biophysik,
Arnimallee 14, D-1000 Berlin 33, FRG.

Bakteriorhodopsin ist das Protein in der Purpurmembran von Halobacterium halobium. Es ist in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter angeordnet und besitzt die Eigenschaft, bei Belichtung Protonen durch die Membran zu pumpen. Für die Lichtabsorption ist der Chromophor Retinal verantwortlich. Wahrscheinlich ist er auch maßgeblich am Protonentransport beteiligt. Aus diesem Grunde ist es wichtig, die Position des Retinals im Protein zu wissen. Aus der Literatur sind bisher zwei Neutronenstreuexperimente bekannt, die aber zu gegensätzlichen Ergebnissen kommen (1,2). Wir haben deshalb Experimente durchgeführt, bei denen die Präparation auf zwei völlig unterschiedliche Arten durchgeführt wurde.

Probenpräparation

Das verwendete Retinal war an 10 Stellen in der Polyenkette deuteriert, wie in Abb. 1 zu erkennen ist. Damit sollte es möglich sein, die Retinalbindungsstelle in der Struktur zu bestimmen. Das Retinal wurde auf zwei Arten in das Protein eingebaut.

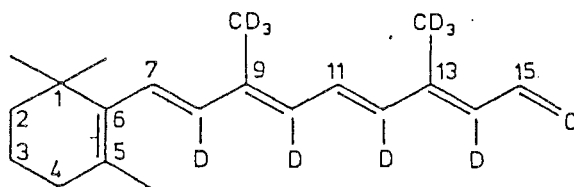


Abb. 1: teilweise deuteriertes Retinal

- A) Zur Minus-Mutante JW5, die kein Retinal enthält, wurde während des Wachstums teilweise deuteriertes Retinal zugegeben und biosynthetisch eingebaut.
- B) Aus normaler Purpurmembra (S9) wurde das Retinal durch Bleichen mit Licht unter Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid entfernt. Dann wurde die sogenannte Apo-Membra mit teilweise deuteriertem Retinal regeneriert und das in der Probe zurückgebliebene Retinaloxim durch Waschen mit BSA und H₂O entfernt.

Entsprechende Referenzproben mit protoniertem Retinal wurden ebenfalls hergestellt. Durch Absorptionsspektroskopie und X-Ray-Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß das Retinal in beide Proben eingebaut war und daß keine strukturellen Unterschiede entstanden waren. Die protonierten und die deuterierten Proben waren nicht unterscheidbar. Abb. 2 zeigt die Absorptionsspektren für die beiden Präparationen.

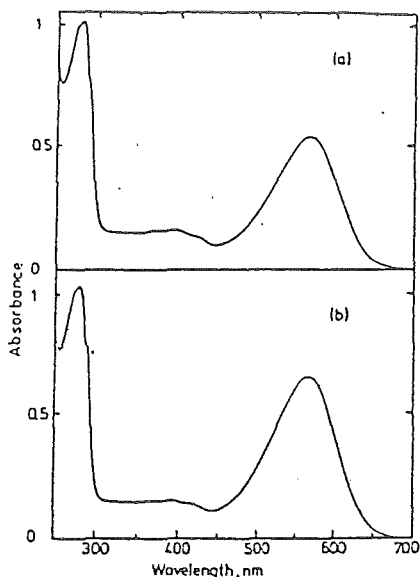


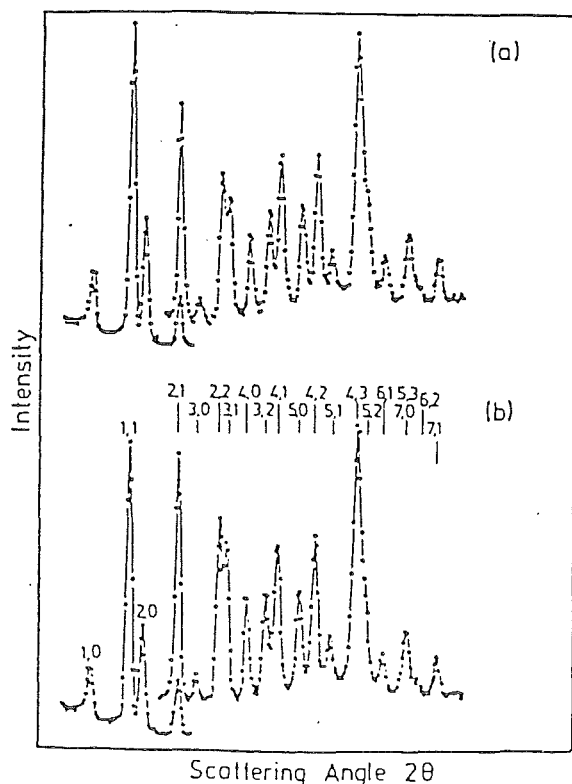
Abb. 2: Absorptionsspektren der beiden Präparationen
(a): S9 ; (b): JW5

Die Präparation wurde mit größter Sorgfalt durchgeführt, da in der Neutronenstreuung nur geringe Intensitätsunterschiede zu erwarten waren. Es wurden lediglich 10 Protonen gegen 10 Deuteronen ausgetauscht bei einem Molekulargewicht des Bakteriorhodopsin von 26 800.

Neutronenstreuexperimente

Die Neutronenstreuexperimente erfolgten im Institut Laue-Langevin, Grenoble, am Diffraktometer D16. Die Probenmenge betrug 180 mg pro Experiment und war als gut orientierte Schicht auf 10 Quarzplättchen von 0.3 mm Dicke aufgebracht. Die 10 Plättchen wurden gestapelt und dann senkrecht zur Plättchen- bzw. Membranebene mit Neutronen bestrahlt. Da die Membranen in der Plättchenebene beliebig orientiert sind, erhält man ein Pulverspektrum. Die benutzte Wellenlänge war 4.52 Å. Die Auflösung des Detektors betrug 0.145°.

Pro JW5 Probe wurde 66 Stunden bestrahlt. Die Meßzeit für die S9 Proben betrug jeweils 29 Stunden.



Ergebnisse

In Abb. 3 sind die Streuintensitäten für die JW5 Proben dargestellt. Es sind die Rohdaten direkt vom Detektor ohne Korrekturen. Ähnliches ergab sich auch für die S9 Proben.

Abb. 3: Streuspektren: (a) D₁₀-Retinal in JW5
(b) Prot. Retinal in JW5

Die beobachteten Intensitäten lassen sich entsprechend einem hexagonalen Gitter indizieren. Die h, k -Werte sind angegeben. Die Unterschiede zwischen der protonierten und der deuterierten Probe sind, wie erwartet, gering. Nach Abzug des Untergrundes, verursacht durch inkohärente Streuung, wurden die Intensitäten mit einem Lorentzfaktor $(h^2+hk+k^2)^{1/2}$ korrigiert, der für eine gut orientierte Probe anwendbar ist (3). Die Intensitäten übereinanderliegender Reflexe mit gleichem r ($r = h^2+hk+k^2$) wurden entsprechend den Verhältnissen aus Elektronendiffraktionsexperimenten aufgeteilt (4). Die Intensitäten wurden so skaliert, daß die Summe der Intensitäten für die protonierte und die deuterierte Probe gleich waren. Mit den daraus gewonnenen Strukturfaktoren bis $h, k = 5, 2$ und den Phasen aus der Elektronenmikroskopie (4), konnten dann entsprechend der Fourier-Differenz-Methode Dichteverteilungen mit einer Auflösung von 8.7 \AA berechnet werden.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse für die JW5- und die S9-Probe. In der Einheitszelle liegt Bakteriorhodopsin als Trimer vor.

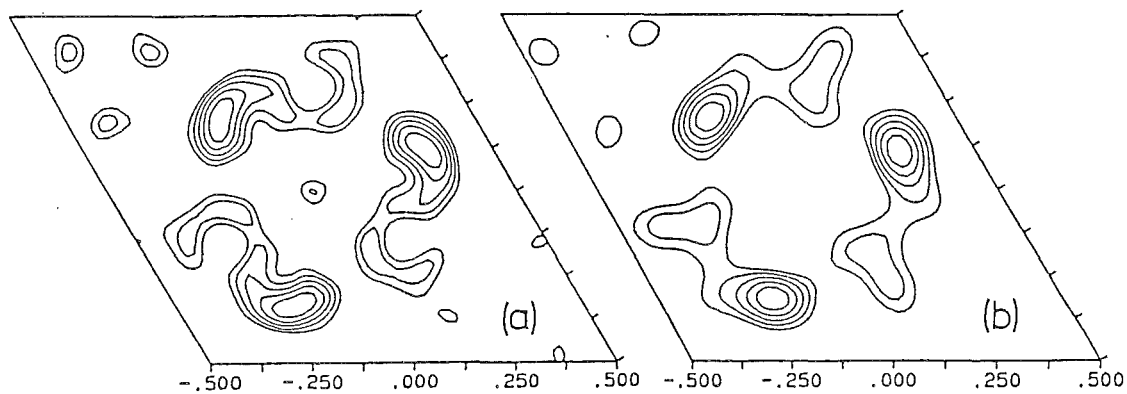


Abb. 4: Fourier-Differenz-Dichteverteilungen
(a) Probe S9 (b) Probe JW5

Es ist jeweils ein eindeutiges Maximum in der Dichteverteilung zu erkennen, das den Schwerpunkt der Deuterierung in der Retinalkette bei C11 darstellt. Die gute Übereinstimmung beider Präparationen ist offensichtlich.

Diskussion

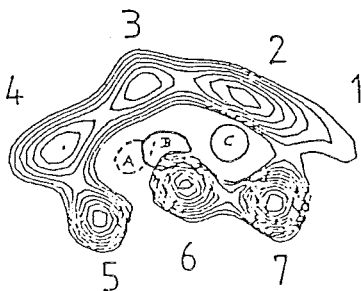


Abb. 5 zeigt die native Struktur eines Bakteriorhodopsinmoleküls in Projektion auf die Membranebene. Die 7 α -Helices sind numeriert. Bei A ist das Ergebnis der Messung von Jubb et al. (2) mit voll-deuteriertem Retinal eingezeichnet. B ist unser Ergebnis. C stellt die Lage des β -Ionon-Rings von Retinal aus der Messung von King et al. (1) dar.

Abb. 5: Bakteriorhodopsinmolekül mit Retinalposition

Da A und C widersprüchliche Ergebnisse für die Lage des Retinal-Rings sind, kann nur eine Messung richtig sein. Die Qualität der Meßdaten von King et al. ist schlechter als die von Jubb et al. Außerdem wurde eine Reihe von Reflexen anders indiziert. Das Ergebnis von Jubb et al. scheint deshalb wesentlich verträglicher mit unseren Daten. Dies bedeutet, daß der β -Ionon-Ring des Retinals im Inneren des Proteins bei Helix 4 und Helix 5 liegt, während die Retinalkette sich direkt an Helix 6 vorbei in Richtung auf Helix 2 erstreckt. Um endgültige Klarheit zu schaffen, soll ein Experiment mit einem Retinal durchgeführt werden, das nur am β -Ionon-Ring deuteriert ist.

Referenzen

1. King, G.I., Mowery, P.C., Stoeckenius, W., Crespi, H.L. & Schoenborn, B.P. (1980) Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 4726-4730.
2. Jubb, J.S., Worcester, D.L., Crespi, H.L. & Zaccai, G. (1984) EMBO J. 3, 1455-1461.
3. Wallace, B.A. & Henderson, R. (1982) Biophys. J. 39, 233-239.
4. R. Henderson (1984) private Mitteilung.

Struktur- und Funktionsuntersuchungen am Ribosom mit Hilfe der
Neutronenstreuung

=====

Knud H. Nierhaus, Helga Voss, Roland May* und Volker Nowotny
Max-Planck-Institut für Molekulare Genetik, Abteilung Wittmann,
Ihnestr. 63-73, Berlin-Dahlem
und

*Institut von Laue, Langevin, Grenoble, Frankreich

1. Einleitung

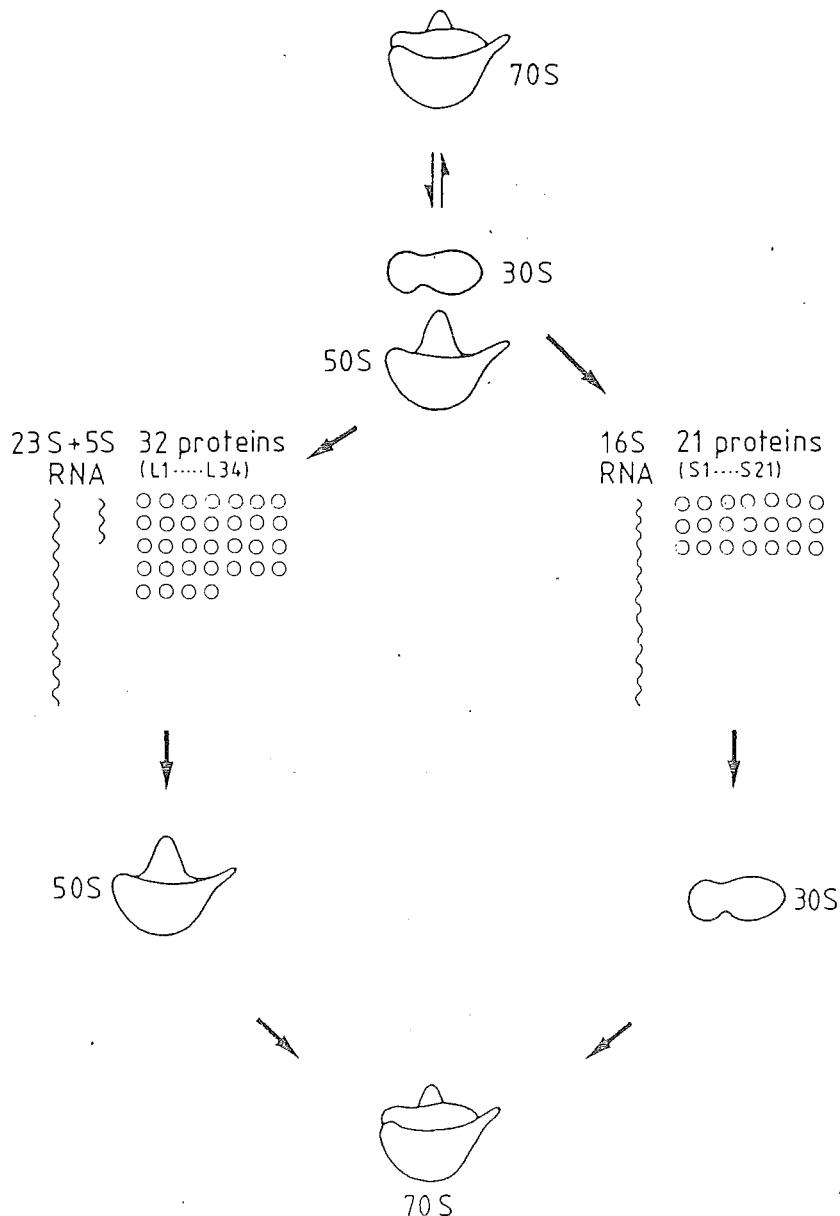
Unter Vererbung versteht man in der molekularen Genetik zuerst und vor allem die Vererbung von Strukturinformationen der Proteine und des proteinsynthetisierenden Apparates. Im Zentrum des proteinsynthetisierenden Apparates steht das Ribosom.

Die Proteine stellen lange unverzweigte Kettenmoleküle dar, die Anzahl der Kettenglieder oder Bausteine eines Proteins liegt zwischen 200 und 400. Zwanzig verschiedene Bausteine beteiligen sich an dem Aufbau der Proteine, was die phantastische Vielfalt der Proteinstrukturen bedingt. Dieses schier unerschöpfliche Strukturreservoir der Proteine ist der Grund dafür, daß die beherrschenden Moleküle des Stoffwechsels Proteine sind.

Die Ribosomen stellen den Ort der Proteinsynthese dar. Sie erhalten die Information über die Proteinstruktur mittels ebenfalls linearer, aus dem Zellkern stammender Moleküle, die eine bestimmte Klasse von Nukleinsäuren darstellen, den Boten-RNS oder m-RNS. Die Ribosomen ermöglichen es nun, daß die Information über die Sequenz der Proteinbausteine auf der m-RNS von Adaptermolekülen, den t-RNS, sequentiell abgegriffen wird. Die Adapter oder t-RNS Moleküle tragen an einem Ende einen bestimmten Proteinbaustein. Für jeden der 20 Proteinbausteine existiert mindestens eine Art von t-RNS Molekülen. Diese t-RNS Moleküle besorgen also den Transfer der Proteinbausteine zu dem Ribosom, wo sie nach Maßgabe der Information

der m-RNS zu Kettenmolekülen kondensiert werden. Das Ribosom enthält drei Bindestellen für t-RNS Moleküle, diese Bindestellen werden im Laufe von jedem der gebundenen t-RNS Moleküle sukzessive durchwandert (für eine genauere Darstellung siehe Ref. 1).

Das Ribosom gehört zu den kompliziertesten Strukturen, die wir in der molekularen Biologie kennen. Da in allen lebenden Zellen die Ribosomen nach denselben Regeln Proteine synthetisieren, und da der prinzipielle Aufbau aller Ribosomen gleich ist, konzentriert sich die Erforschung der ribosomalen Struktur im wesentlichen auf das Ribosom des bestuntersuchten Organismus, des Bakteriums Escherichia coli.



Das Ribosom von E. coli zerfällt, wie alle Ribosomen, in zwei ungleiche Untereinheiten, in eine kleine Untereinheit mit dem Sedimentationskoeffizienten 30S, und in die doppelt so schwere, große 50S Untereinheit. Beide Untereinheiten bestehen wiederum aus einer großen Zahl von verschiedenen Molekülen, die, bis auf eine Ausnahme, nur in einer Kopie pro Ribosom vorkommen. So enthält die kleine Untereinheit 21 verschiedene ribosomale Proteine und eine ribosomale r-RNS, die große Untereinheit 32 verschiedene ribosomale Proteine und zwei r-RNS Moleküle. Bemerkenswerterweise lassen sich sowohl die kleine als auch die große Untereinheit in ihre Einzelbestandteile zerlegen und in vitro unter definierten Inkubationsbedingungen wieder zu voll aktiven Untereinheiten rekonstituieren (Abbildung 1).

Die Ribosomenforschung konzentriert sich heute auf die folgenden Fragen:

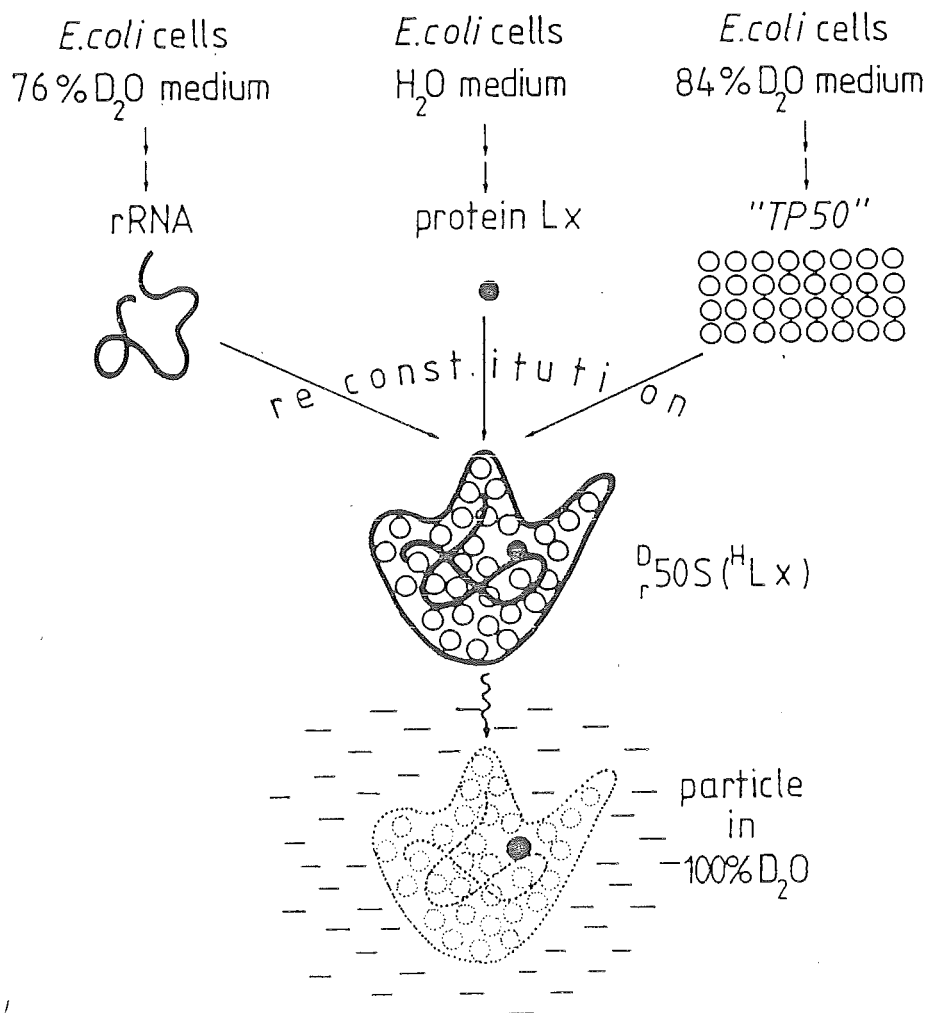
1. Nach welchen Regeln erfolgt der Aufbau der Ribosomen aus den Bestandteilen?
2. Wie sieht die räumliche Anordnung der Bestandteile innerhalb des Ribosoms aus?
3. Wie sieht die formale Funktion des Ribosoms aus?
(Funktionsbeschreibung des Ribosoms ohne Berücksichtigung der ribosomalen Struktur)
4. Struktur-Funktionsrelationen: räumliche Anordnung von m-RNS, t-RNS und Ribosom. Welche ribosomale Struktur ist an welcher ribosomalen Subfunktion beteiligt?
Molekulare Mechanismen der Proteinbiosynthese.
5. Die Effizienz des Ribosoms: ein Ribosom inkorporiert in einer Sekunde 15 bis 20 Bausteine in eine wachsende Proteinkette mit außerordentlich hoher Präzision
(Fehlerrate $\leq 1:1000$).

Die Technik der Neutronenstreuung kann zu den Problemkreisen 2 und 4 wesentliche Beiträge leisten.

2. Die Strategie des "Gläsernen Ribosoms"

Die Anwendung der Neutronenstreuung in der Biologie beruht auf der Tatsache, daß mehr als 99% der Atome, die wir in den biologischen Proben finden, nur sechs verschiedenen Elementen zuzuordnen sind, nämlich H, C, N, O, P und S, die mit der Ausnahme von Wasserstoff H alle die Neutronen in ähnlicher Weise streuen. Das schwere Isotop Wasserstoff, Deuterium, streut hinwiederum die Neutronen wie die übrigen Elemente. Aus dem gegensätzlichen Streuverhalten von H und D folgt, daß H_2O und D_2O extreme Werte der Neutronenstredichte aufweisen. Deshalb ist es üblich und sinnvoll, die Stredichte biologischer Proben mit einer relativen D_2O -Skala zu vergleichen, zum Beispiel streuen Proteine wie eine 40%ige D_2O -Mischung und RNS Moleküle wie eine 70%ige D_2O -Mischung. Dieser Unterschied in der Stredichte der beiden Molekülklassen beruht im wesentlichen auf einer unterschiedlichen Protonenkonzentration. Proteine weisen demnach eine höhere Protonenkonzentration auf als RNS Moleküle. Ein zweiter, wichtiger Unterschied der Neutronenstreuung an H und D Atomen ist ihr unterschiedlicher Anteil an gestreuten kohärenten Neutronen. Während die an H gestreuten Neutronen zu 98% inkohärent sind und damit sich nicht an Interferenz-Phänomenen beteiligen können, sondern nur unerwünschtes Rauschen darstellen, sind die an D gestreuten Neutronen zu 75% kohärent. Aus der Differenz der Stredichte von Proteinen und RNS folgt, daß das Ribosom für einen Neutronenstrahl heterogen ist. Wenn man nun entsprechend dem Protokoll einer amerikanischen Arbeitsgruppe (2) zwei deuterierte Proteine in das Ribosom einbaut, so erhält man bezüglich der Neutronenstredichte ein Dreiphasensystem: die RNS (Stredichte = 70% D_2O), die protonierten Proteine (40%) und die beiden deuterierten Proteine (nahe 100%). Dieses System hat aus zwei Gründen ein sehr schlechtes Signal/Rauschverhältnis: 1. Das Dreiphasensystem ist durch eine große Anzahl von Dichtesprüngen innerhalb eines Ribosoms gekennzeichnet. 2. Das Dreiphasensystem ist Protonen dominiert, damit überwiegen die inkohärent gestreuten Neutronen. Diese

experimentelle Strategie erlaubt gerade die Bestimmung des Abstandes zwischen den beiden deuterierten Komponenten innerhalb des Ribosoms, es gestattet wegen des geringen Signal/Rauschverhältnisses jedoch nicht die Elution von Strukturinformationen, die im Prinzip ebenfalls in dem Interferenzbild der gestreuten Neutronen enthalten sind.



Um auch die Strukturinformation zu erhalten, entwickelten wir ein alternatives experimentelles Konzept, das wir die Strategie des "gläsernen Ribosoms" nennen. Wir lassen die E. coli Zellen in einer bestimmten D_2O -Konzentration wachsen, sodaß sämtliche Proteine der Zellen eine Streudichte nahe 100% D_2O haben. Von diesen Zellen isolieren wir die Proteine der großen ribosomalen Untereinheit. In einer zweiten Aufzucht lassen wir bei einer anderen D_2O -Konzentration die E. coli Zellen wachsen, sodaß nun sämtliche Nukleinsäuren der Zellen eine Streudichte von nahe 100% D_2O aufweisen. Aus diesen Zellen isolieren wir die r-RNS Komponenten der großen ribosomalen Untereinheit. Wenn wir aus diesen beiden deuterierten Fraktionen, Proteine und r-RNS, eine große ribosomale Untereinheit rekonstituieren, so ist nun diese Untereinheit homogen für einen Neutronenstrahl, und wenn wir sie weiter in ein wässriges Milieu von nahe 100% D_2O überführen, so wird diese Untereinheit "durchsichtig" für den Neutronenstrahl. Wenn eine derart homogenisierte Untereinheit ein protoniertes Protein enthält (mittels Rekonstitution in die Untereinheit eingebaut), so "sieht" der Neutronenstrahl in einem wässrigen Milieu nahe 100% D_2O nur diese eine protonierte Komponente, d.h. wir können die Form dieser Komponente innerhalb des Ribosoms bestimmen. Dieses Konzept verbessert das Signal/Rauschverhältnis um mehr als eine Größenordnung aus zwei Gründen: 1. Wir haben ein Zweiphasensystem (die eingebauten protonierten Komponenten und die übrige deuterierte ribosomale Matrix). 2. Die biologische Probe wird von Deuteronen dominiert. Mit diesem Konzept ist erstmalig die Strukturbestimmung einzelner Komponenten innerhalb des Ribosoms gelungen (3).

3. Probleme, die wir mit dem Konzept des "gläsernen Ribosoms" angehen

3.1 Wird die Konformation einiger Komponenten während des Ribosomenaufbaus verändert?

Eine gut begründete Hypothese sagt voraus, daß zumindest einige ribosomale Komponenten im isolierten Zustand auf

einem höheren Niveau potentieller Energie liegen als innerhalb des Ribosoms. Die damit während des Ribosomenaufbaus freiwerdende Energie wäre eine wichtige Energiequelle, die den Aufbauprozess vorantreibt. Bislang haben wir die Form von 15 Proteinen innerhalb der großen Untereinheit vermessen, sechs davon auch in isoliertem Zustand. Bei zwei Komponenten, die auch eine wesentliche Rolle für den Ribosomenaufbau spielten, konnten wir einen unerwartet großen Unterschied vor und nach dem Aufbau feststellen.

3.2. Die räumliche Verteilung der ribosomalen Proteine innerhalb der großen Untereinheit

Wenn wir zwei protonierte Proteine in das deuterierte Ribosom einfügen, können wir den Abstand der Massenschwerpunkte der beiden Proteine bestimmen. Mit einer großen Anzahl von verschiedenen Abständen können wir mittels der Triangulation die räumliche Verteilung der Massenschwerpunkte rekonstruieren. Im Augenblick haben wir mehr als 25 Abstände vermessen, in den nächsten zehn Jahren wollen wir insgesamt 120 Abstände bestimmen, um damit ein mehr oder minder vollständiges Bild über die räumliche Verteilung der Massenschwerpunkte zu gewinnen.

3.3 Die Form und relative Lage der m-RNS und t-RNS's innerhalb des Ribosoms

Im Augenblick synthetisieren wir ein m-RNS-Fragment (Nukleotidanzahl 40), welches wir mit geeigneten t-RNS Molekülen in definierter Weise innerhalb des "gläsernen Ribosoms" fixieren wollen. t-RNS und Ribosom sind dabei deuteriert, das m-RNS-Fragment ist protoniert. Diese Versuchsanordnung erlaubt die Analyse der fundamentalen Frage, ob die m-RNS als gestrecktes Molekül oder aber in Form eines U-Bogens durch das Ribosom zieht. Einige neuere Experimente lassen sich einfacher durch die Annahme eines U-Bogens erklären. In einem zweiten Versuchsansatz soll ebenfalls die t-RNS protoniert sein, so daß wir die relative Anordnung m-RNS und t-RNS bestimmen können.

3.4. Kartographie der t-RNS Bindestelle

Wir sind in der Lage, ein t-RNS Molekül in die erste, zweite oder dritte Bindestelle mit einer Spezifität von $\geq 90\%$ zu binden. Das soll mit protonierter t-RNS geschehen, zusätzlich soll das "gläserne Ribosom" ein bestimmtes Protein ebenfalls in protonierter Form enthalten, so daß der Abstand t-RNS - Proteingemessen werden kann. Dies soll nun mit allen drei Bindestellen geschehen, ferner soll eine entsprechende Messreihe mit vier weiteren Proteinen durchgeführt werden, sodaß die Summe der Abstände eine Lagebeschreibung der t-RNS's in den drei Bindestellen innerhalb des Ribosoms erlaubt. Die hier und unter 3.3 gewonnenen Daten sollen zu einer Rekonstruktion der t-RNS Wanderung während der Proteinsynthese genutzt werden. Damit wäre der erste Schritt zu einer molekularen Beschreibung der Proteinbiosynthese getan.

Die unter 3.1 und 3.2. genannten Projekte werden inzwischen routinemäßig verfolgt. Das Projekt 3.3 ist in Angriff genommen und soll in den nächsten zwei bis drei Jahren durchgeführt werden. Das Projekt 3.4 ist Zukunftsmusik, wir benötigen erst eine solide Information über die räumliche Verteilung der Proteine (3.2), um die geeigneten fünf Proteine zu bestimmen, die für die t-RNS Kartographie benutzt werden sollen. Allen Projekten ist gemeinsam, daß sie eine wesentliche Bereicherung unserer Ribosomenkenntnis versprechen, und daß wir in allen diesen Fällen keine Alternative zu der Technik der Neutronenstreuung sehen.

Danksagung

Wir danken den Herren H.G. Wittmann und H.B. Stuhmann für Rat und Unterstützung. Das Projekt wird unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt B4 im SFB).

Literatur

1. Nierhaus, K.H. and Rheinberger, H.-J. (1984) Trends Biochem. Sciences (TIBS) 9, 428-452
2. Ramakrishnan, V., Capel, M., Kjeldgaard, M., Engelman, D.M. and Moore, P.B. (1984) J. Mol. Biol. 174, 265-284
3. Nierhaus, K.H., Lietzke, R., May, R.P., Nowotny, V., Schulze, H., Simpson, K., Wurmbach, P. and Stuhmann, H.B. (1983) Proc. Nat. Acad. Sci. USA 80, 2889-2893

Neutronenstreuung an Chromosomen

K. Ibel *)

Universität Csnabrück, Fachbereich Biologie/Chemie

- Schwerpunkt Biophysik -

Barbarastr. 11, D 4500 Csnabrück

Neutronenstreuung bietet die Möglichkeit, auch verhältnismäßig komplizierte biologische Strukturen zu untersuchen. Die Methode ist im Gegensatz zur Röntgenstreuung zerstörungsfrei und erfordert im Gegensatz zur Elektronenmikroskopie keine besondere Präparation der Proben.

Der vorliegende Bericht behandelt Ergebnisse, die 1984 in Fortführung früherer Arbeiten an der Kamera D 11 am Höchstflußreaktor in Grenoble gewonnen wurden.

Ein wichtiges Strukturelement der Chromosomen ist ein durchgehender DNS-Faden. Das DNS-Molekül ist in regelmäßigen Abständen mit je zwei Windungen um einen globulären Proteinkern von 5 nm Durchmesser gewickelt. Die strukturelle Einheit aus Proteinkern (bestehend aus den Histonen) und zwei Windungen DNS wird als Nukleosom bezeichnet.

Zwei grundsätzlich verschiedene Modelle von Strukturen höherer Ordnung werden gegenwärtig diskutiert: Im "Solenoid"-Modell wickelt sich der gestreckte Nukleosomenfaden (nucleofilament) zu einer regelmäßigen Schraube auf. Eine Windung enthält sechs bis sieben Nu-

*) zur Zeit beurlaubt vom Institut Laue - Langevin, Grenoble

kleosomen; die Schraubenhöhe beträgt etwa 8 - 11 nm, der Durchmesser der Schraube 35 - 45 nm. Im "Superbead"-Modell bilden jeweils 12 bis 14 Nukleosomen eine strukturelle Einheit höherer Ordnung von etwa kugelförmiger Gestalt. Zwischen den beiden Extremfällen des regelmäßigen Solenoids und der Kette diskreter Superbeads gibt es fließende Übergänge. Das Überwiegen der einen oder der anderen Erscheinungsform wird offensichtlich durch die Zusammensetzung des zur Rekonstitution verwendeten Puffers beeinflusst: Rekonstitution durch Mg^{2+} -Ionen allein scheint solenoidartige Strukturen zu ergeben, während die Anwesenheit anderer bivalenter und monovalenter Kationen eher die Bildung von Superbeads begünstigt.

Die solenoid- oder superbeadartigen Gebilde sind in ihrer Überstruktur gekennzeichnet durch eine Faltung in schleifenartig zirkular geschlossene Domänen. Die Existenz dieser Schleifendomänen scheint nach Ergebnissen biochemischer Arbeiten, nach Sedimentationsexperimenten und elektronenmikroskopischen Aufnahmen gesichert zu sein. Über die native Struktur der Schleifendomänen ist jedoch fast nichts bekannt.

1) Neutronenbeugung an Metaphasen-Chromosomen (in Zusammenarbeit mit U. Laemmli, J. van Ness, Genf; J. Eogenberger und F. Fittler, München)

Während der Zellteilung (Metaphase) erscheint Chromatin in den Chromosomen besonders verdichtet. Metaphasen-Chromosomen können daher im Lichtmikroskop leicht als separate Organelle beobachtet werden. Bei Erhöhung des pH-Wertes von 7 auf 8 oder bei Erniedrigung der Ca^{2+} -Ionenkonzentration von 3 mM auf 0.3 mM zeigt sich ein Schwellen der Chromosomen. Das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops gestattet es nicht, Einzelheiten zu erkennen.

Neutronenstreu曲ven von geschwollenen Chromosomen waren im Impulsübertragungsbereich zwischen 1 nm^{-1} und 0.02 nm^{-1} nicht von denen zu unterscheiden, die von kompakten Chromosomen herrührten. Das im Lichtmikroskop beobachtete Schwellen der Chromosomen beruht daher

auf einem Auseinanderrücken struktureller Einheiten von mehr als etwa 100 nm Größe.

Es wurde vermutet, daß die früher beobachtete besondere Stabilität der Chromosomen auf einer irreversiblen Kompaktierung durch Ca^{2+} -Ionen zurückgeführt werden könnte. Untersuchungen von Laemmli und Mitarbeitern haben ergeben, daß sich eine reversible Stabilisierung der Chromosomen durch die Verwendung von Cu^{2+} -Ionen erreichen läßt. Wir haben daher für die Fortsetzung der Versuche auf die Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen im Puffer verzichtet und an ihrer Stelle Cu^{2+} -Ionen verwendet.

Unsere Streuversuche an Metaphasen-Chromosomen in Cu^{2+} -haltigen und im Cu^{2+} -freien Puffer ergaben nur wenig unterschiedliche Intensitätsverteilungen. Qualitativ läßt sich das Ergebnis als ein Abflachen der Kurven mit zunehmender Destabilisierung der Chromosomen beschreiben. Für eine mehr quantitative Auswertung sind jedoch auch die durch Veränderung der Cu^{2+} -Ionenkonzentration erzielbaren Veränderungen der Streukurven zu gering.

Es stellt sich die Frage, wie Neutronenstreuversuche konzipiert werden müßten, um der ursprünglichen Problemstellung nach der nativen Struktur der Schleifendomänen und ihrem Aufbau aus Solenoiden und Superbeads näherzukommen. Möglicherweise liegt der Schlüssel zu stärkeren Effekten bei der Präparierung von Antikörpern gegen die zentralen Gerüst-Proteine. Ein besonders hoher Kontrast zwischen Antikörpern und Chromatin ließe sich möglicherweise durch ihre in vivo-Deuterierung oder durch Bindung von Ferritin erreichen.

2) Vergleich azetylierter und deazetylierter Kerne (in Zusammenarbeit mit D. Loenecke, Marburg; E.M. Bradbury, Davis; J.P. Baldwin, Liverpool)

Nach der Zellteilung verschmelzen die Chromosomen im Zellkern. Die Dichte des Chromatins wird geringer. Die Lage der verschiedenen Chromosomen ist im Lichtmikroskop nicht mehr feststellbar.

Der Zellzyklus ist mit einer Reihe chemischer Veränderungen des Chromatins verknüpft. Insbesondere scheint die Transkription der in der DNS gespeicherten Information mit der Azetylierung der Histone verbunden zu sein. Es liegen widersprüchliche experimentelle Ergebnisse und widersprüchliche Hypothesen über die strukturellen Folgen der Azetylierung auf den verschiedenen Ebenen der Ordnung vor. Es wurde vermutet, daß die Azetylierung eine destabilisierende Wirkung habe, die sich über den gesamten Kern erstreckt.

Höhere Ordnungszustände des Chromatins lassen sich mit Cu^{2+} -Ionen besonders effektiv rekonstituieren. Unsere Experimente prüften das Verhalten azetylierter und deazetylierter Interphasen-Kerne aus HeLa-Zellen gegenüber diesem Agens. Die dabei beobachteten Veränderungen der Streufiguren scheinen die Bildung von Strukturen höherer Ordnung durch Cu^{2+} -Ionen zu bestätigen. Der Vergleich der Streufigur der azetylierten Kerne mit derjenigen der deazetylierten Kerne, beide Präparate jeweils im gleichen (dekondensierten oder rekonstituierten) Zustand gemessen, zeigte überraschenderweise jedoch keine signifikanten Unterschiede.

3) Auflösung und Rekonstitution von Strukturen höherer Ordnung (in Zusammenarbeit mit W.H. Strätling, Hamburg)

Zur Vorbereitung dieser Experimente haben wir Kerne aus Rattenleber isoliert. Die eine Hälfte der Kerne wurde in einem die kompakte Chromatinstruktur konservierenden Puffer gehalten und auf Aliquots verteilt. Die Aliquots wurden in einem isopyknischen Metrizamid/ D_2O -Puffer abnehmender Salzkonzentration suspendiert. Die andere Hälfte der Kerne wurde in salzfreiem Puffer lysiert und ebenfalls in mehrere Aliquots aufgeteilt. In diesem Fall wurden die Aliquots in isopyknischen Puffern mit ansteigender Konzentration von Mg^{2+} -Ionen, sowie mit ansteigender Konzentration von Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Na^+ -Ionen aufgenommen.

Im Gegensatz zu den früher erhaltenen Ergebnissen waren nur sehr geringe Unterschiede in den Streufiguren feststellbar, die mit den Kernen in Puffern abnehmender Salzkonzentration gewonnen wurden. Wir führen dies darauf zurück, daß die Kerne diesmal nicht aus dem Waschpuffer direkt in die Quarzküvetten zentrifugiert und damit nicht mehr wie bei den früheren Versuchen mechanisch belastet wurden. Die Veränderung der Salzkonzentrationen allein reicht daher offensichtlich nicht aus, um die Auflösung in diskrete Strukturelemente zu induzieren.

Die mit den beiden Rekonstitutionsreihen erhaltenen Streukurven zeigten signifikante Unterschiede. Die kritische Diskussion und Interpretation der Ergebnisse ist in Vorbereitung.

OH---O Wasserstoffbrückenbindungen in der Hydratation biologischer Makromoleküle: Bildung von kreisförmigen Mustern und Flip-Flop Dynamik

W. Saenger^{a)}, Ch. Betzel^{a)}, V. Zabel^{a)}, G.M. Brown^{b)},
B.E. Hingerty^{b)}, B. Lesyng^{c)} und S. A. Mason^{d)}

a) Institut für Kristallographie, Freie Universität Berlin,
Takustr. 6, 1000 Berlin 33, FRG

b) Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA

c) Institute of Experimental Physics, Warsaw University,
Warsaw, Poland

d) Institut Laue-Langevin, Grenoble, France.

Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) bedingen die dreidimensionale Struktur von biologischen Makromolekülen, sie sind für molekulare Erkennungsprozesse in biochemischen Prozessen verantwortlich und spielen eine Rolle bei der Hydratation. Die H-Brücken in den Makromolekülen können aus technischen Gründen nicht an diesen selbst im Detail untersucht werden, sondern man muß sie mit Hilfe kleinerer Modellverbindungen untersuchen.

Sehr kleine organische oder biologische Moleküle können dazu benutzt werden, die Grundprinzipien der H-Brücken zu studieren. Wenn jedoch die Assoziation von H-Brücken in mehr ausgedehnte Muster von Interesse ist, wie sie an hydratisierten Oberflächen der Makromoleküle vorkommen, müssen die Strukturen von größeren Molekülen analysiert werden. Geeignete Modellverbindungen für solche Studien sind Cyclodextrine, die eine große Anzahl von OH-Gruppen enthalten.

Aus Stärke wird eine Familie von cyclischen Oligosacchariden mit jeweils 6, 7 oder 8 α -D-Glucopyranose-Einheiten gewonnen, die α -, β -, γ -Cyclodextrine genannt werden (Abb. 1, Ref. 1-3). Die Cyclodextrine enthalten zwei sekundäre und eine primäre OH-Gruppe per Glucose. Da sie aus Wasser mit 6 (α), 11 (β) und 18 (γ) Hydratations-Wassermolekülen kristallisieren, enthalten die Kristalle eine große Anzahl von OH-Gruppen in der Elementarzelle, die zu ausgedehnten OH---O Brücken-Netzwerken verknüpft sind.

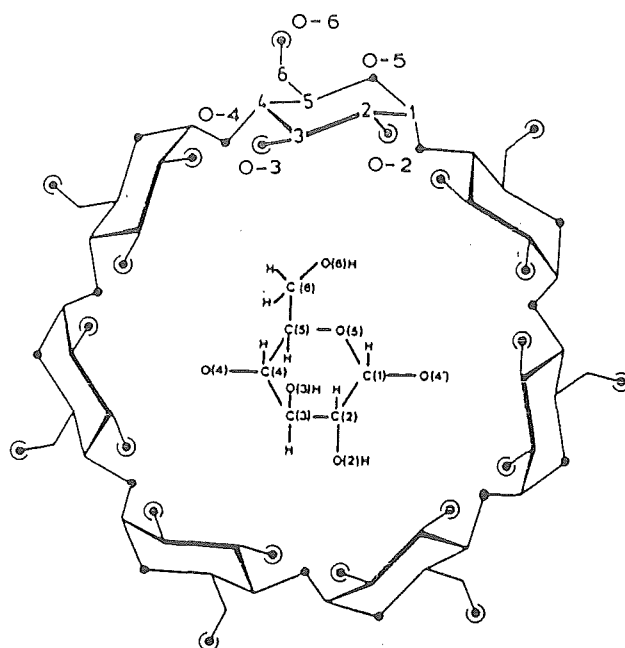


Abb. 1. Chemische Struktur des β -Cyclodextrins. Sauerstoffatome sind durch schwarze Kreise gekennzeichnet, Hydroxylgruppen durch \odot . Die Einfügung in der Mitte erklärt das Atombezeichnungsschema in der Glukoseeinheit.

In α -, β - und γ -Cyclodextrin Kristallstrukturen wurde gefunden, daß unendlich lange Ketten von OH---OH---OH Brücken ausgebildet sind, in denen alle OH---O Bindungen in einer Richtung zeigen und die deshalb homodrom genannt werden. Die unendlich langen Ketten können sich auch kreisförmig schließen, um Gebilde mit 4, 5, 6 oder mehr OH-Gruppen auszubilden, Abb. 2, 3 (Ref. 4,5).

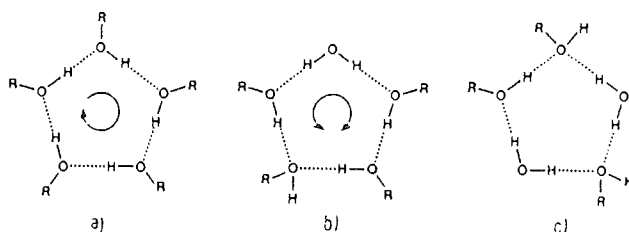


Abb. 2. Definition von homo-, anti- und heterodromen Anordnungen von Hydroxylgruppen. Die gleiche Nomenklatur wird auch für die unendlichen Ketten benutzt.

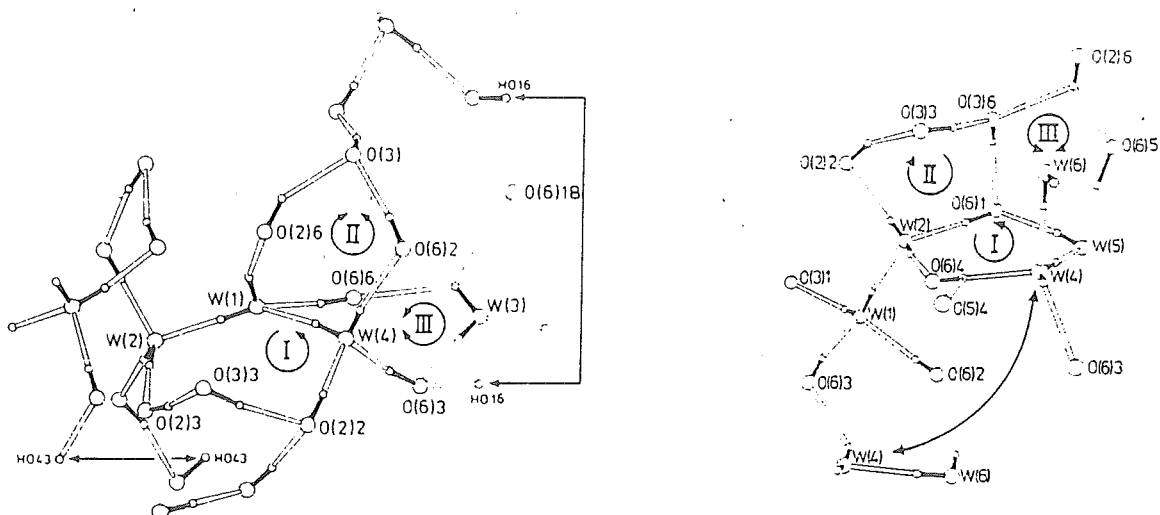


Abb. 3. Einige Ausschnitte aus der Kristallstruktur des α -Cyclodextrin·6H₂O. Homo- und antidrome Kreise sind durch kreisförmige Pfeile mit einem bzw. zwei Köpfen angedeutet. Wassermoleküle sind mit W, Hydroxylsauerstoffe mit O gekennzeichnet. Unendliche Ketten sind mit "chain" angedeutet.

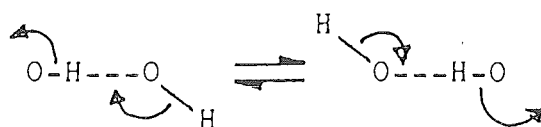
Neben der homodromen Ausrichtung wurden in einigen Kreisen antidrome Anordnungen gefunden, in denen ein Wassermolekül inkorporiert ist, das gleichzeitig zwei H-Brücken in den Kreis schickt. Der heterodrome Fall mit keiner erkennbaren Ordnung der OH---O Richtungen wurde bisher nicht beobachtet.

Der Grund für die homodrome kettenförmige oder kreisförmige Anordnung muß in der Kooperativität gesehen werden, die nur dann vorliegen kann, wenn der Donor gleichzeitig als Akzeptor dient, wie es im Fall der OH-Gruppe möglich ist. Wenn eine OH-Gruppe in eine H-Brücke engagiert ist, wird sie so polarisiert, daß der Sauerstoff mehr negativ und der Wasserstoff mehr positiv wird, d.h. die OH-Gruppe ist ein stärkerer Donor und stärkerer Akzeptor verglichen mit einer isolierten OH-Gruppe (6,7).

Für die kreisförmigen und kettenförmigen Strukturen, die in Abb. 3 dargestellt sind, wurden H-Brückenbindungsenergien mit PCILO-Methoden berechnet (8). Die Resultate dieser Studie zeigen klar, daß die homodromen Anordnungen energetisch etwa 10 % günstiger sind als individuelle OH---O Brücken.

In vielen Fällen liegen die cyclischen Strukturen nicht isoliert vor, sondern sie sind miteinander verknüpft und bilden mehr ausgedehnte Muster. Verbindungen zwischen den Kreisen werden in den meisten Fällen durch Wassermoleküle gebildet. Diese Art von kombinierten Kreisen wurden bereits in den Strukturen der verschiedenen Eismodifikationen und der Eisclathrate beobachtet (9,10). In diesen Systemen ist jedoch die Ausbildung der cyclischen Muster durch die hochsymmetrischen Raumgruppen bedingt, während sie in den Cyclodextrin-Kristallstrukturen unabhängig von Symmetrieeinschränkungen vorliegen.

In der Kristallstruktur des β -Cyclodextrin $\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ wurden neben normalen OH---O Brücken eine große Anzahl von OH---HO Wechselwirkungen gefunden. In diesen sind die O---O Abstände in dem normalen Bereich von 2,7 - 2,9 Å und die H-Brücken sind ungefähr 1 Å voneinander entfernt, d.h. kürzer als dem van der Waals H---H Abstand von 2,4 Å entsprechen würde. Folglich können die H-Atome nicht gleichzeitig anwesend sein und ihre Lagen sind nur zu 0,5 besetzt, so daß in jeder OH---HO Brücke die beiden H-Atomlagen sich zu 1,0 addieren. Da diese H-Brücken ein statistisches Mittel über zwei Zustände



darstellen, wurden sie von uns Flip-Flop Wasserstoffbrückenbindungen genannt (11,12).

In der β -Cyclodextrin Kristallstruktur sind mehrere dieser Flip-Flops zusammengeknüpft und bilden ausgedehntere Systeme, Abb. 4, die alle in zwei Zuständen existieren können. Wenn der Übergang von einem in den anderen Zustand erfolgt, müssen alle H-Brücken in einem System von einer in die andere Position in einer konzertierten, kooperativen Aktion gebracht werden.

Das Vorliegen von OH---HO Brücken kann entweder die Folge einer dynamischen Unordnung sein oder sie kann auf einer statischen Unordnung beruhen.

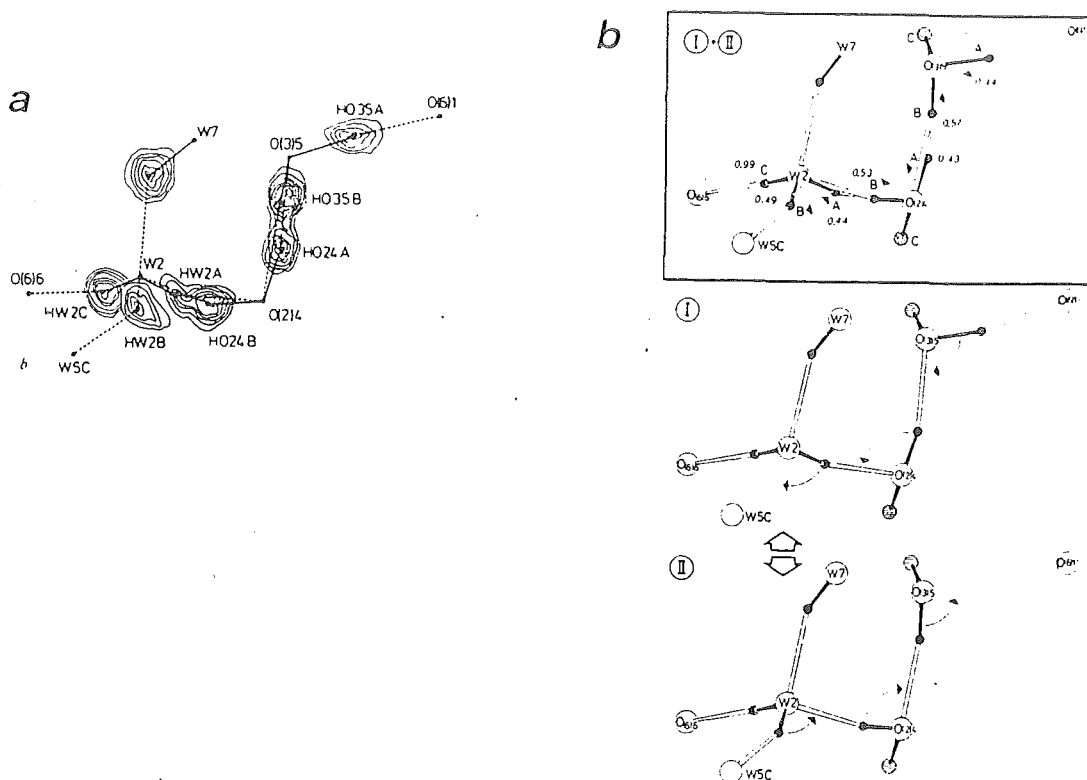


Abb. 4. (a) Ausschnitt einer Differenz Fourier Verteilung, die auf der Basis von Neutronendiffraktionsdaten für β -Cyclodextrin- $11\text{H}_2\text{O}$ berechnet wurde. Die Lagen der H-Atome sind durch Elektronendichten gekennzeichnet, die Lagen der vollbesetzten H, O und C Atome durch Punkte angedeutet. (b) Der gleiche Ausschnitt wie (a), mit der Interpretation der Flip-Flop H-Brücken in den beiden Zuständen I und II. Zur gleichen Zeit können entweder nur die H-Atomlagen A oder B besetzt werden, der Übergang von A in B muß gleichzeitig und konzertiert für alle betroffenen H-Atome erfolgen.

Eine Neutronendiffraktionsstudie bei 120K zeigte, daß die meisten der Flip-Flop H-Brücken verschwinden und ein viergliederiger Flip-Flop-Kreis wurde neu gebildet. Dies weist klar darauf hin, daß die Flip-Flops ein dynamisches Gleichgewicht im Festkörper darstellen.

In den Cyclodextrinen sind alle O2 und O3 Hydroxyle auf einer Seite des Macrocyclus und können intramolekulare, interglucosidische O2---O3 H-Brückenbindungen ausbilden. Im Fall des β -Cyclodextrin- $11\text{H}_2\text{O}$ sind alle sieben intramolekularen H-Brückenbindungen vom Flip-Flop-Typ. In der Kristallstruktur bei 120K

sind alle außer einer O2---O3 Flip-Flop-Bindung verschwunden, und diese ist Teil eines neu gebildeten Vierrings, in dem ausschließlich Flip-Flops vorliegen. Bei Raumtemperatur enthält β -Cyclodextrin $11\text{H}_2\text{O}$ eine unendliche Flip-Flop-Kette, die sich bei 120K in eine Kette mit normalen OH---O Brücken in homodromer Anordnung umwandelt.

Vergleichbare Flip-Flop Motive wie in dem viergliedrigen Kreis und der unendlichen Kette wurden schon in den Strukturen von Eis und von Eislathraten beobachtet. In diesen muß die Flip-Flop Unordnung jedoch vorliegen, da sie durch die Raumgruppensymmetrie erfordert ist. Im Gegensatz zu β -Cyclodextrin $\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ bleibt die Unordnung in Eis und in den Eislathraten bestehen, wenn diese Kristalle abgekühlt werden und bedingt die Restentropie im Eis von 0,83 eu wenn das Eis auf 0 K abgekühlt wird (9).

Nach der "flickering cluster" Theorie von Frank und Wen (14) ist das Wasser strukturiert und besteht aus in sich dynamisch ändernden, in eisartigen Strukturen assoziierten Wassermolekülen, die von "bulk" Wasser umgeben sind. Ausgehend von dem Konzept der miteinander verbundenen cyclischen Anordnungen von Wassermolekülen mit 4-, 5- und 6-gliedrigen Ringen, die in den Kristallstrukturen der Cyclodextrine gefunden wurden, können wir in Kombination mit dem kooperativen Effekt und der Flip-Flop Dynamik ein Bild entwickeln, das sehr flexible "flickering clusters" enthält. Diese können als Funktion der Zeit rasch in Größe sowie in Struktur variieren und wir erhalten ein Bild, in dem Wasser als Ganzes "flickert", d.h. der Unterschied zwischen "flickering cluster" und "bulk" Wasser wäre in diesem Fall nicht mehr nötig.

Die kürzlich veröffentlichten Hochauflösungskristallstrukturen eines kleinen Proteins, Crambin (15) sowie von zwei Nucleinsäurestrukturen (16,17) zeigen an der Oberfläche assoziierte Wassermoleküle in Fünfring-Strukturen, in denen alle Sauerstoffatome in H-Brückenbindungsabstand liegen. Die Fünfringe sind miteinander verbunden und bilden mehr ausgedehnte Motive aus, ähnlich wie sie in den Cyclodextrin Hydraten beobachtet werden.

Da die H-Atome in diesen größeren Molekülstrukturen nicht lokalisiert werden können, sind Details der H-Brückenbindungen unklar. In Analogie mit der β -Cyclodextrin \cdot 11H₂O Kristallstruktur müssen wir jedoch schließen, daß sie wahrscheinlich durch Flip-Flop Verbindungen OH---HO repräsentiert werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (FKZ 03B72A79), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SA 196/11-1) und von Fonds der Chemischen Industrie gefördert. G.M.B. und B.E.H. danken der Division of Material Sciences, Office of Basis Energy Sciences, US-Department of Energy and by Office of Health and Environmental Research, US-Department of Energy, unter contract W-7405-eng-26 mit der Union Carbide Corporation.

Literatur

- 1) M.L. Bender and M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry", Springer-Verlag
- 2) J. Szejtli, Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes Akadémiai Kiadó, Budapest (1982)
- 3) W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 344-362 (1980)
- 4) W. Saenger, Nature 279, 343-344 (1979)
- 5) W. Saenger and K. Lindner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 383-399 (1980)
- 6) G.A. Jeffrey and S. Takagi, Acc. Chem. Res. 11, 264-270 (1978)
- 7) J.E. Del Bene and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 52, 4858-4866 (1970) and 58, 3605-3608 (1973)
- 8) B. Lesyng and W. Saenger, Biochim. Biophys. Acta 678, 408-413 (1981)
- 9) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd edn, 467 (Cornell Univ. Press, 1960)
- 10) F. Hollander and G.A. Jeffrey, J. Chem. Phys. 66, 4699-4705 (1977)
- 11) Ch. Betzel, W. Saenger, B. Hingerty and G.M. Brown J. Amer. Chem. 106, 7545-7557 (1984)
- 12) W. Saenger, Ch. Betzel, B. Hingerty and G.M. Brown, Nature 296, 581-583 (1982)
- 13) V. Zabel, W. Saenger, S. Mason, in preparation
- 14) H.S. Frank and W.-Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 24, 133-140 (1957)
- 15) M.M. Teeter, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), in press
- 16) S. Neidle, H.M. Berman and H.S. Shieh Nature 288, 129-133 (1980)
- 17) O. Kennard, Pure & Appl. Chem. 56, 989-1004 (1984).

METHODEN UND GERÄTE

BERICHT ÜBER DIE OPTIMIERUNGSRECHNUNGEN ZUM FRM-KOMPAKTKERN

K. Böning, W. Gläser, J. Meier, G. Rau, A. Röhrmoser, L. Zhang
Technische Universität München, 8046 Garching

Für die geplante grundlegende Modernisierung des Forschungsreaktors München ist ein extrem kleiner Reaktorkern vorgeschlagen worden. Die ungefähren Parameter dieses "Kompaktkerns" wurden schon früher auf der Grundlage von eindimensionalen Neutronik- und ersten Thermohydraulikrechnungen erarbeitet und in einem Statusbericht /1/ zusammengestellt und erläutert. Demzufolge besitzt der Kompaktkern die Form eines Zylinders mit 20 konzentrischen und in 6 radialen Stegen gehaltenen Brennstoffplattenringen (Dicke je 1.27 mm, dazwischen Kühlspalte je 1.8 mm). Die Innen- und Außenradien betragen $R_i = 3.47$ cm und $R_o = 9.8$ cm mit einer aktiven Höhe von $H = 60$ cm. Ein mehr als 250 cm langes, fest eingebautes Zirkaloy-Rohr von 10 mm Dicke umgibt den Kern und trennt seinen H_2O -Primärkühlkreis von dem großen D_2O -Moderatortank mit 250 cm Durchmesser und Höhe. Die Nutzereinrichtungen (tangentiale horizontale Strahlrohre, vertikale Bestrahlungskanäle) und die Abschaltstäbe des Reaktors sollen in diesem D_2O -Tank untergebracht werden, wogegen sich der Reaktor-Regelstab im zentralen H_2O -Kanal des Kerns bewegen wird. Bei Verwendung des neuen U_3Si/Al -Brennstoffs mit einer Urandichte von 7 g/cm^3 und mit 45% Anreicherung enthält dieser Kompaktkern 6.99 kg U235.

Bei den sehr vorläufigen eindimensionalen ANISN-Neutronikrechnungen von Ref. /1/ konnten die Details der Materialanordnung zwar in radialer Richtung R genau, aber in axialer Richtung Z nur in Form einer Buckling-Korrektur berücksichtigt werden. Inzwischen ist bei uns der zweidimensionale Transportcode DOT 3.5 implementiert worden; derartige Rechnungen werden in RZ-Geometrie durchgeführt und weisen deshalb die obige Einschränkung nicht mehr auf. Diese DOT-Rechnungen ergaben, daß sowohl der effektive Multiplikationsfaktor k_{eff} als auch der maximale thermische Neutronenfluß im D_2O -Tank, ϕ_{th}^{max} , um jeweils ca. 12% niedriger lagen als die früheren eindimensionalen Werte. Dieser Effekt ist rein geometrischer Natur und beruht auf einer etwas zu kleinen Buckling-Korrektur; er war zum Teil erwartet /1/ und dafür war an anderer Stelle Reserve vorgesehen worden (s.u.).

Die zweidimensionalen ungestörten Ergebnisse für die oben geschilderte Konzeption des Kompaktkerns betragen $k_{\text{eff}} = 1.185$ und $\phi_{\text{th}}^{\text{max}} = 7.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer Reaktorleistung von 20 MW. Eine Vergrößerung nur der Kernhöhe H von 60 cm auf 70 cm (entsprechend 8.16 kg U235) ändert diese Werte in $k_{\text{eff}} = 1.214$ und $\phi_{\text{th}}^{\text{max}} = 6.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Eine Variation der Kernform (also von R_0 und H) bei konstantem Kernvolumen hat praktisch keinen Einfluß. Deshalb kann bei ungefähr konstantem Kernvolumen eine Erhöhung von k_{eff} nur über eine Vergrößerung des Anteils der im Innern des Kerns abgebremsten Neutronen erfolgen; die in den D_2O -Tank ausgeflossenen schnellen Neutronen besitzen ja nur eine relativ geringe Wahrscheinlichkeit, nach der Thermalisierung wieder in den sehr kleinen Kern zurückzufinden. - Aus diesen Gründen wurden in einer neuen Rechenserie vor allem die H_2O -Kühlspalte von 1.8 auf 2.2 mm vergrößert; des weiteren wurden jetzt immer Betriebstemperaturen anstatt bisher Raumtemperatur zugrunde gelegt. Der durch $R_i = 3.14 \text{ cm}$, $R_o = 10.1 \text{ cm}$, $H = 70 \text{ cm}$ und eine Brennstoffplattendicke von 1.17 mm charakterisierte Kompaktkern (8.15 kg U235) besitzt dann die Werte $k_{\text{eff}} = 1.236$ und $\phi_{\text{th}}^{\text{max}} = 6.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Im Falle einer Kühlung durch D_2O anstatt durch H_2O hätte derselbe Kern wegen der vergleichsweise kleinen Bremsstärke des D_2O nur noch den drastisch verringerten Wert von $k_{\text{eff}} = 1.054$.

Obwohl dieser Kompaktkern bei H_2O -Kühlung schon einen ausreichend hohen Wert von k_{eff} aufweist (s.u.), soll in weiteren Optimierungsrechnungen versucht werden, k_{eff} noch etwas zu erhöhen. Dies ist hauptsächlich von Bedeutung zur Realisierung des Prinzips der "Anreicherungs-Staffelung", wovon eine merkliche Glättung der Leistungsdichte-Verteilung im Kern (Formfaktor!) und daneben auch eine Vergrößerung von $\phi_{\text{th}}^{\text{max}}$ erwartet wird /1,2/. Weitere Mechanismen zur Erhöhung von $\phi_{\text{th}}^{\text{max}}$ sind der Einfluß des zentralen Regelstabes, der den Neutronenfluß quasi vom inneren zum äußeren Kernrand "verdrängt", sowie der simultan mit dem Ausfahren des Regelstabs immer größer werdende Einfluß des Abbrands /1,2/. Unter Einbeziehung dieser Effekte erwarten wir eine Erreichbarkeit von $\phi_{\text{th}}^{\text{max}} \approx (7 - 8) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei 20 MW.

In einer ersten Abschätzung des Reaktivitäts- und Abbrandverhaltens der Kompaktkern-Anordnung (in der am Anfang dieses Berichtes geschilderten Version) wurde die Frage untersucht, welcher Wert von k_{eff} für den Betrieb des Reaktors erforderlich ist. Dies geschah durch Bezug auf den HFR Grenoble /3/ mit Ansatz einer ebenso langen Zyklusdauer von 44 Tagen, durch Abschätzungen im Rahmen eines einfachen homogenisierten Modells /4/ sowie durch erste Rech-

nungen der Firma INTERATOM (s.u.). Wie erwartet liegt der Hauptunterschied zwischen FRM-Kompaktkern und HFR in der Reaktivitätsabnahme $\Delta \rho$ durch den Verlust an U235 und die Produktion langlebiger Spaltprodukte, nämlich $\Delta \rho \approx 4.2\%$ (Abschätzung) bzw. 6.4% (INTERATOM /5/) für den FRM gegenüber 12.0% beim HFR. Dieser große Effekt ist im wesentlichen eine Folge der außerordentlich hohen U235-Beladung des Kompaktkerns (6.99 kg), die der des HFR (8.57 kg) schon sehr nahe kommt, obgleich sowohl Kernvolumen als auch Reaktorleistung dort ungefähr drei Mal größer sind /2/. Dagegen ist die Vergiftung durch Xenon und Samarium wie erwartet relativ kernunabhängig, nämlich $\Delta \rho \approx 4.9\%$ (Abschätzung) bzw. 5.4% (INTERATOM /5/) beim FRM gegenüber 5.0% beim HFR.

Die übrigen negativen Reaktivitätsbeiträge wurden in der Regel vom HFR für den FRM übernommen /2,3/. Ein deutlicherer Unterschied liegt unseres Erachtens aber noch im Einfluß der Nutzereinrichtungen im D_2O -Tank, der am FRM kleiner als der Wert von 5% des HFR sein sollte, weil sowohl die Zahl der kernnahen Installationen im D_2O -Tank als auch die Rückkehrwahrscheinlichkeit der thermischen Neutronen in den Kern kleiner sind (Ansatz 3%). - Alles zusammen ergibt sich somit im Rahmen der FRM-Abschätzung eine erforderliche Anfangsreaktivität von 14.4% entsprechend einem Wert $k_{\text{eff}} \approx 1.17$ bzw. mit Einbeziehung der beiden INTERATOM-Zahlenwerte $k_{\text{eff}} \approx 1.21$. Wir gehen deshalb davon aus, daß für den FRM-Kompaktkern ein ungestörter Wert $k_{\text{eff}} \approx 1.22$ ausreichend für einen effizienten Reaktorbetrieb unter realistischen Bedingungen sein sollte, im Unterschied zu dem entsprechenden Wert $k_{\text{eff}} = 1.30$ des HFR Grenoble /3/.

Im Frühjahr 1984 begann auch die Arbeit an einer vom BMFT geförderten "Projektstudie über die Realisierbarkeit eines neuartigen Kompaktkerns für Hochfluß-Forschungsreaktoren", mit deren Hilfe insbesondere die Firmen INTERATOM und NUKEM aktiv in die Planungsarbeiten mit einbezogen werden. Einige erste Ergebnisse dieser Kooperation liegen schon vor. So hat die Firma INTERATOM GmbH u.a. zweidimensionale Monte-Carlo- und Transportrechnungen zu dem eingangs geschilderten Kompaktkern durchgeführt, wobei die Ergebnisse für k_{eff} um 2.3% und für $\phi_{\text{th}}^{\text{max}}$ um 2.7% unter unseren Werten lagen /5/. Wir erachten diese Übereinstimmung zum gegenwärtigen Stand der Studie als zufriedenstellend, umso mehr als die Ursache der kleinen Diskrepanz sehr wahrscheinlich in einer verschiedenen Wahl der Temperaturen sowie in einer unterschiedlichen Behandlung der 6 radialen Halterungsstege zu liegen

scheint. Auf die Abbrandrechnungen wurde schon oben eingegangen. Erste thermohydraulische Testrechnungen von INTERATOM zeigen ebenfalls zufriedenstellende Übereinstimmung mit unseren eigenen, in einer Diplomarbeit erarbeiteten Ergebnissen /1,6/. Die Firma NUKEM GmbH befaßt sich vor allem mit der Technologie des neuen, hochdichten U_3Si/Al -Brennstoffs. Sie hat bereits einen ersten technischen Entwurf des Kompaktkerns vorgelegt und wird ein ("dummy") 60°-Segment des Kerns bis Anfang 1985 herstellen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die wichtigsten Spezifikationen des Kompaktkerns jetzt gut bekannt und durch unabhängige Rechnungen abgesichert sind. Wir sind zuversichtlich, daß dieser Kern mit einem ungestörten effektiven Multiplikationsfaktor $k_{eff} \approx 1.22$ gut betrieben werden kann und daß bei 20 MW Reaktorleistung ein maximaler thermischer Neutronenfluß $\phi_{th}^{max} \approx (7 - 8) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ im D_2O -Tank erreichbar ist.

Literaturangaben:

- /1/ K. Böning, "Statusbericht über das Projekt einer Modernisierung des Forschungsreaktors München mit einem Kompaktkern"; Interner Bericht des Physik-Departments der Technischen Universität München (März 1984).
- /2/ K. Böning, W. Gläser, J. Meier, G. Rau, A. Röhrmoser, L. Zhang, "Status of the Compact Core Design for the Munich Research Reactor"; erscheint in den Proceedings of the International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Argonne, Ill. (USA), 15.-18. Oktober 1984.
- /3/ K. Scharmer, "Einige neue Methoden zur Anpassung der Diffusionstheorie an komplizierte neutronenphysikalische Probleme bei schwerwasserreflektierten Reaktoren mit kompaktem Core im Vergleich mit Experimenten"; Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KFK 1534 (Dezember 1971).
- /4/ M. Küchle, private Mitteilung.
- /5/ A. Strömich, H. Göbs, private Übermittlung erster Rechenergebnisse.
- /6/ A. Röhrmoser, "Untersuchungen zur Kühlbarkeit eines neuartigen Kompaktkerns für Forschungsreaktoren"; Diplomarbeit am Physik-Department der Technischen Universität München (Juni 1984).

Stand der Realisierung einer
UKN-Anlage am Hochflußreaktor
Grenoble

A. Steyerl, R. Gähler und K.-A. Steinhauser
Technische Universität München, 8046 Garching

In Zusammenarbeit mit dem ILL und mit maßgeblicher Unterstützung durch das BMFT wird am Grenobler Reaktor eine intensive Quelle ultrakalter und kalter Neutronen aufgebaut.

1. Bisherige UKN-Anlagen am ILL

Gegenwärtig gibt es zwei Anlagen am ILL, an denen ultrakalte Neutronen produziert und genutzt werden: PN5 und die "superthermische He-Quelle". PN5 ist ein gekrümmter, geneigter Neutronenleiter mit einem Leichtwasser-Konverter im thermischen Reaktorfluß. Trotz seiner bescheidenen Intensität ist PN5 bisher recht erfolgreich genutzt worden: Z.B. für einen magnetischen Speicherring (Bonn), eine wesentliche Verbesserung materieller Speicherflaschen (ILL), das EDM-Experiment (Internationale Kollaboration) sowie für Entwicklungen zur Neutronenmikroskopie (Garching).

Die He-Quelle am kalten Leiter H17 ist technologisch wesentlich anspruchsvoller. Ihre prinzipiellen Vorzüge konnten gezeigt werden. Sie wurde bisher erfolgreich für die Physik von He II genutzt.

2. Konzept der Vertikalen UKN-Quelle

Bei der neuen Anlage darf man eine wesentlich höhere Strahlintensität erwarten (ca. 100 x PN5), vor allem durch einen geschickten Anschluß an die (modifizierte) Senkrechte Kalte Quelle. Neutronen von ca. 70 Å Wellenlänge werden durch den Versorgungskanal der Kalten Quelle in einem senkrechten, gekrümmten Neutronenleiter nach oben geführt und auf der Plattform D mit Hilfe einer Neutronenturbine vom Garchinger Typ in den Energiebereich ultrakalter Neutronen transformiert. Diese Anordnung erlaubt die Verwendung

der notwendigen dünnen Strahlfenster, und die Transportverluste der 70 Å - Neutronen im Leiter sollten wesentlich niedriger sein als bei direkter Extraktion ultrakalter Neutronen (wie am PN5). Weiterhin ist vorgesehen, einen Teil des Primärstrahls an der Turbine vorbeizuführen, sodaß neben den ultrakalten Neutronen auch ein Strahl kalter Neutronen mit $\lambda = 20 \div 200$ Å zur Verfügung stehen wird.

Der untere Teil des Neutronenleiters (5 m lang, \varnothing 70 mm) wird vom ILL gebaut und finanziert (dies entspricht ca. 11% der Gesamtkosten). Der obere, 12 m lange Neutronenleiter (\square 70 mm x 70 mm) bis zur Turbine, die Turbine und drei Instrumente werden in Garching gebaut und vom BMFT finanziert. Die Anlage ist als "Special Beam Experiment" vorgesehen, d.h. sie wird auch Gästen in Zusammenarbeit mit den Betreibern (Garching und die UKN-Gruppe am ILL) zur Verfügung stehen.

3. Metallische Neutronenspiegel und -leiter; Intensitätsabschätzung

Sicherheitsüberlegungen für einen Neutronenleiter oberhalb und innerhalb einer Kalten Quelle machten die Entwicklung neuartiger, glasfreier Neutronenspiegel hoher Qualität erforderlich. Bei der jetzt ausgereiften Methode werden metallische Replikas einer hochwertigen Glasoberfläche in folgender Weise erzeugt: 1) Bedampfen mit Nickel, 2) Galvanische Verstärkung der Metallschicht und 3) Ablösen der Metallplatte von der Glasfläche. Die Metallspiegel zeigen eine mittlere Reflektivität für 80 Å - Neutronen von 99%. Sie sind somit besser als die üblichen nickelbedampften Glasspiegel ($R = 98\%$). Sie wurden als Platten (für die quadratischen Leiter), als Halbzylinder (für die Turbinenschaufeln) und als dünnwandige, zylindrische Rohre (für das Leiterstück unmittelbar an der Kalten Quelle) hergestellt.

Eine Abschätzung der Intensitätsverluste für die Gesamtanlage ergibt, daß der erwartete Strom -bzw. die Dichte- der am Turbinenausgang aus einer leuchtenden Fläche von 10×20 cm² austretenden ultrakalten Neutronen etwa 5÷10% der maximalen Phasenraumdicke in der Kalten Quelle entsprechen dürfte. Dieser Konversionskoeffizient ist höher als bei jeder existierenden UKN-Quelle. Die Stromdichte für UKN ($v < 6$ m/s) wird entsprechend auf $(5000 \div 10000)$ cm⁻²s⁻¹ und die Dichte auf $(40 \div 80)$ cm⁻³ abgeschätzt. Diese Werte liegen um den Faktor 10 über der besten existierenden UKN-Quelle (in Leningrad).

4. Zeitplan des Projekts

Es ist geplant, den unteren Teil des Leiters mit der modifizierten Vertikalen Kalten Quelle zu Beginn, und den oberen Teil des Leiters am Ende der langen Reaktorpause (von Okt. 1984 bis August 1985) einzubauen. Der Aufbau der Turbine und erster Experimente (Neutronenmikroskop und evtl. der Neutronenspeicherring) sind für die zweite Jahreshälfte 1985 vorgesehen. Das Schwerkraft-Spektrometer soll 1986 zum ILL transferiert werden.

5. Wissenschaftliche Nutzung

Wir gehen davon aus, daß die Anlage prioritär von den Initiatoren genutzt werden wird. Daneben wird sie aber auch externen Gruppen in Zusammenarbeit mit den Betreibern zur Verfügung stehen. Gastgruppen haben bisher ihr Interesse an folgenden Experimenten an der neuen Quelle bekundet:

a) Elektrisches Dipolmoment (Harvard, Sussex, ILL, Rutherford Lab. u.a.):

Das ILL-Experiment zum EDM des Neutrons kann die höhere Strahlintensität (an der Vertikalen Quelle oder einer verbesserten superthermischen Quelle) nutzen, da systematische Fehler zunächst keine wesentliche Rolle spielen sollten. Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit auf 7×10^{-26} e cm oder darunter (verglichen mit bisher 3.5×10^{-25} e cm) wird erwartet.

b) Magnetischer Neutronenspeicherring (Bonn): Die höhere Intensität und eine Modifikation des Magnetfeldes verglichen mit der früheren Messung am PN5 (1978) lassen eine Genauigkeit von $\sim 1\%$ für eine Lebensdauerermessung erwarten.

c) Neutronenoptik mit 100 Å - Neutronen (Wien, MIT, Melbourne u.a.): Es wird vorgeschlagen, den Strahl sehr kalter Neutronen für "fundamental physics" - Experimente zu nutzen (z.B. Test der Linearität der Schrödingergleichung, "delayed choice" - Experimente).

Von den Betreibern der Anlage (Garching, ILL) werden folgende Instrumente und Forschungsprogramme geplant:

d) Nanovoltauflösende Spektroskopie mit dem UKN-Schwerkraftspektrometer NESSIE. Anwendungen sind u.a. die Polymerphysik (z.B. Membransysteme) und

kritische Phänomene an Oberflächen.

- e) Neutronenoptik mit UKN: Das Projekt "Neutronenmikroskop" (bisher mit einer erreichten, instrumentell bedingten Auflösung von 0.15 mm bei 50-facher Vergrößerung) und die Untersuchung wellenoptischer Phänomene (evtl. auch ein Interferometer) in einem Schwerkräftdiffraktometer werden weitergeführt.
- f) Neutronenspeicherung in verbesserten materiellen Flaschen.
- g) "Frame Overlap Time of Flight Spectrometer" (FOTOF): Am 100 Å - Strahl könnte ein neuartiges hochauflösendes TOF-Spektrometer mit hohem duty-cycle für quasielastische Streuung erprobt werden (s. Beitrag von R. Gähler und R. Golub).
- h) Schwerkräftrefraktometer: Ein 10 m langes Schwerkräftrefraktometer für 100 Å - Neutronen könnte u.a. zur Untersuchung des Flüssigkeit-Dampf-Übergangs in ^4He genutzt werden.
- i) Ein verbessertes Experiment zur elektrischen Ladung des Neutrons mit 100 Å - Neutronen wird vorgeschlagen.

Das Vierkreisdiffraktometer P110 am ORPHEE-Reaktor, C.E.N. Saclay

W. Reimers, H. Guth, P. Schweiss*, E. Hellner
Institut für Mineralogie der Universität Marburg

S. Massing, G. Heger
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik,
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe, FRG

Das automatische Vierkreisdiffraktometer P110 hat sich seit 1976 am Forschungsreaktor FR2/Kernforschungszentrum Karlsruhe bewährt /1/ und wurde nach dessen Abschaltung Ende 1981 auf Luftkissen gesetzt und an der heißen Quelle (5C2 Kanal) des ORPHEE Reaktors /C.E.N. Saclay aufgebaut. Nach Optimierung von Strahlführung und Monochromator-Abschirmung und Abschluß von Justierarbeiten und der Testphase wurde mit dem Meßbetrieb im Dezember 1982 begonnen.

Das Gerät ist für genaue Erfassung von Reflexintensitäten von Einkristallen bei guter bis mittlerer Auflösung im Bereich $\sin\theta/\lambda \lesssim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ausgelegt. Es ist damit besonders geeignet für die Bestimmung von präzisen Atomparametern, wie sie z.B. für Elektronendichteuntersuchungen benötigt werden. Kristalle mit Zellvolumina bis etwa 3000 \AA^3 können sinnvoll studiert werden. Da auch kleine Wellenlängen bis zu 0.36 \AA verfügbar sind, können Extinktionskorrekturen reduziert werden.

Die Gerätedetails sind in der Tabelle zusammengefaßt. Besonders zu erwähnen ist die variable Primärkollimation und die damit verbundene Möglichkeit, die Winkelauflösung über einen weiten Bereich zu variieren. In Abbildung 1 wird die auflösungsbedingte Reflex-Halbwertsbreite als Funktion von $\sin\theta/\lambda$ von den Vierkreisdiffraktometern am HFR Grenoble mit dem P110 verglichen.

*P. Schweiss hat seit 1.09.84 die Nachfolge von W. Reimers als geräteverantwortlicher Wissenschaftler angetreten. Er war schon vorher an der Optimierung des P110 beteiligt.

Instrumentelle Details

Strahlkanal	5C2 (heiße Quelle $\sim 1200^\circ\text{C}$)
Monochromator Bragg Winkel	$25^\circ \leq 2\theta_M \leq 52^\circ$
Monochromator Kristalle	Cu(220), Cu(420), wechselbar vertikal fokussierend Mosaikspread $0.25^\circ - 0.30^\circ$, Reflektivität ≈ 0.40
Wellenlängenbereich	$0.36 < \lambda(\text{\AA}) < 1.1$
Primärstrahl Kollimation	$57', 28', 14'$
Neutronenfluß am Probenort	$\sim 6 \cdot 10^6 \text{ n/cm}^2\text{sec}$ (Cu(220), $\lambda_n = 0.831 \text{\AA}$, $\alpha_1 = 57'$) $\sim 0.8 \cdot 10^6 \text{ n/cm}^2\text{sec}$ (Cu(420), $\lambda_n = 0.523 \text{\AA}$, $\alpha_1 = 57'$)
Maximaler Probendurchmesser	15 mm
Abstand Monochromator-Probe	150 - 250 cm
Winkelbereich	$-50^\circ < 2\theta < 130^\circ$ (max. 150° für M.-P. = 250 cm) $-60^\circ < \omega < 65^\circ$ $-180^\circ < \chi < 180^\circ$ $-180^\circ < \phi < 180^\circ$
Detektor	BF_3
Untergrund (ohne Probe)	15 counts/min
<u>Zusatzeinrichtungen:</u>	
Cryorefrigerator (Displex)	$70 < T(\text{K}) < 300$
He-Verdampferkryostat	$4 < T(\text{K}) < 300$
Ofen	$300 < T(\text{K}) < 1200$
Druckzelle	$P(\text{kbar}) < 20$

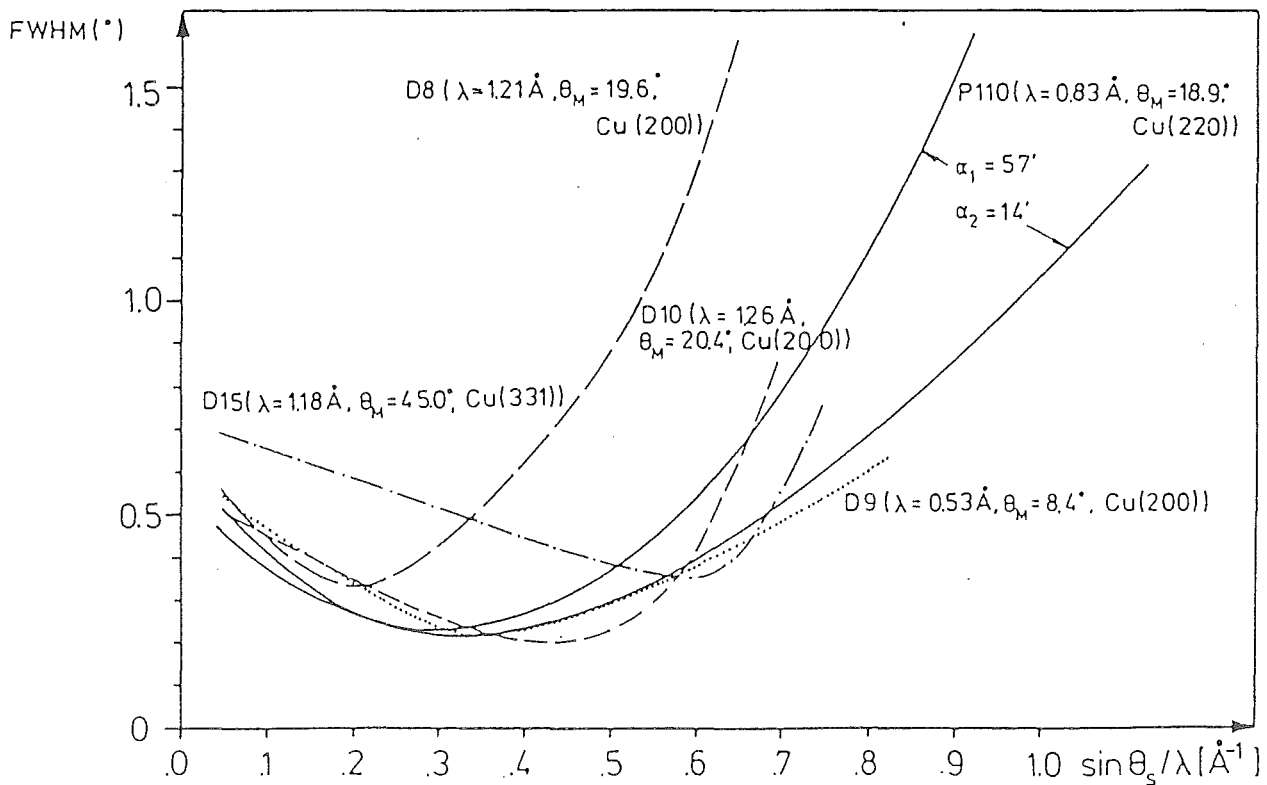


Abb. 1 Auflösungskurven am P110 und an den verschiedenen Vierkreisdiffraktometern des HFR Grenoble

Mit der Monochromatorwechsellvorrichtung können bei festgehaltener Strahlgeometrie und Gerätejustierung schnell und reproduzierbar zwei verschiedene Wellenlängen eingestellt werden (z.B. für einen Monochromatorwinkel $\Theta_M = 18.9^\circ$: $\lambda_N = 0.831 \text{ \AA}$ für Cu(220) und $\lambda_N = 0.523 \text{ \AA}$ für Cu(420)). Der Monochromatorwinkel kann in diskreten Schritten verändert werden. Die Entfernung Monochromator - Probenposition kann entsprechend der vertikalen Fokussierung, auf dem Tanzboden eingestellt werden. Mit den vorhandenen Kryostaten und Öfen /2/ steht der gesamte Temperaturbereich von 4 bis 1200 K zur Verfügung. Dabei wurde besonders auf die Optimierung der verfügbaren Winkelbereiche geachtet. Das Vierkreisdiffraktometer besitzt eine Eulerwiege mit einem inneren Durchmesser von 400 mm mit feststehendem ϕ -Motor und Winkeldekoder. Damit sind keine speziellen Abschattungen als Funktion der χ -Bewegung zu berücksichtigen.

Das P110 wird vollautomatisch mit einem NOVA2/10 Rechner gesteuert. Es steht eine komplette Steuer- und Betriebssoftware in Basic zur Verfügung, die aus den bei den Röntgenvierkreisdiffraktometern gebräuchlichen Meßroutinen entwickelt wurde und die in einer ausführlichen Dokumentation den Benutzern vorliegt /3/.

Die Reproduzierbarkeit der Winkelpositionierung, die Homogenität der Strahlverteilung im monochromatischen Strahl am Probenort und die Stabilität der Zähl Elektronik kann durch Eichmessungen überprüft werden. Als besonders geeignete Testbeispiele wurden kubische Kristalle mit geringer Extinktion untersucht (KCl, V_3Si , Cr_3Si), bei denen bis zu 12 mal äquivalente Reflexintensitäten im Bereich $\sin\Theta/\lambda < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommen wurden. Für die Übereinstimmung von wiederholt gemessenen Standardreflexen und für Friedel äquivalente Reflexe ergibt sich ein R_{int} -Wert von typisch 0.005 ($R_{int} = [\sum_i (\bar{I}_i - I_i)^2 / \sum_i I_i^2]^{1/2}$). Die R_{int} -Werte für Symmetrie-äquivalente Reflexe lagen für unsere Testbeispiele nach Berücksichtigung von Absorptions- und Extinktionseffekten bei 0.017 (KCl), 0.023 (V_3Si) und 0.014 (Cr_3Si). Diese Qualität der Meßdaten ist Voraussetzung für besonders genaue Strukturanalysen mit $R(F)$ -Werten unter 1%.

In den 336 Tagen Betriebszeit des P110 am ORPHEE-Reaktor wurden neben Experimenten der Universität Marburg und des Laboratoire Léon Brillouin bisher eine Reihe von Messungen der Universitäten von Orsay, Paris VI, Rennes, Karlsruhe, Paris VII, Frankfurt, Wien und des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Referenzen

- /1/ G. Heger, S. Massing, H. Guth, W. Reimers, H. Paulus:
Das Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 für Neutronenbeugungs-
untersuchungen an Einkristallen.
KfK 3212 (1981).
- /2/ G. Heger, W.F. Kuhs, S. Massing:
A versatile high-temperature furnace for neutron four-
circle diffractometers.
Rev. Phys. Appl. 19 (1984) 735.
- /3/ H. Guth, W. Reimers, G. Heger, H. Paulus:
Control program of the neutron four-circle-diffractometer
P110 at the ORPHEE reactor/C.E.N. Saclay
KfK 3734 (1984).

Das Pulverdiffraktometer in Jülich mit ortsauflösendem Szintillationsdetektor

W. Schäfer, E. Jansen und G. Will

Mineralogisches Institut der Universität Bonn
Außenstelle für Neutronenbeugung in KFA Jülich

Das Neutronen-Pulverdiffraktometer am FRJ-2 in Jülich wurde auf ortsauflösende Meßtechnik umgerüstet. In den Jahren 1981 bis 1983 wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen dem Zentrallabor für Elektronik der KFA Jülich und dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn ein neuer linear ortsauflösender Szintillationsdetektor für Neutronen entwickelt, gebaut und erprobt. Das Bauprinzip des Detektors basiert auf einer modifizierten Anger-Technologie. Die erreichten physikalischen Detektorspezifikationen sind: 75% Nachweiswahrscheinlichkeit für 1.3 Å Neutronen, 2.5 mm Ortsauflösung (FWHM) und $\pm 2\%$ Gleichförmigkeit des Ansprechverhaltens über die gesamte Detektorlänge (vgl. /1/, /2/, /3/, /4/).

Im Berichtszeitraum wurden zwei identische Detektoreinheiten von jeweils 682 mm empfindlicher Länge und mit je 24 Photomultipliern bestückt am Pulverdiffraktometer fest installiert. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau am Diffraktometer. Beide Detektoreinheiten sind auf einer großen, drehbaren Grundplatte montiert; der Abstand zwischen Probe und Detektor kann zwischen 115 cm und 190 cm variiert werden mit einer entsprechenden Änderung der Winkelauflösung des Detektors von 0.12 bis 0.07 Grad in 2Theta. Die gesamte Detektoranordnung kann mit Hilfe der ursprünglichen 2Theta-Drehmechanik des Diffraktometers um definierte Winkel mit einer Genauigkeit von 0.01

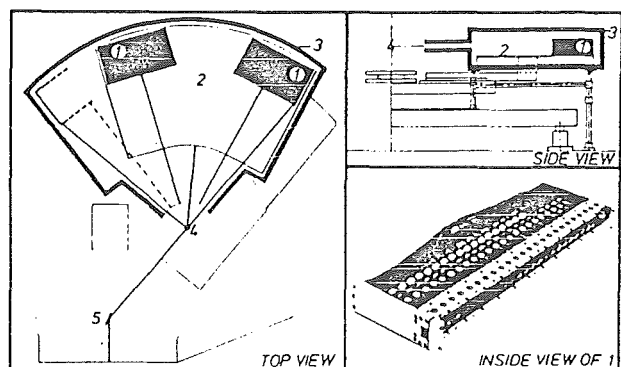


Abb.1: Aufbau des Detektors am Diffraktometer mit 2 identischen Einheiten(1), Grundplatte(2), Abschirmgehäuse(3), Probe(4).

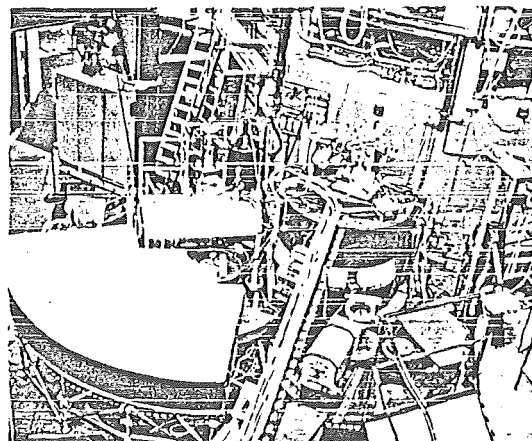


Abb.2: Neutronendiffraktometer im FRJ-2; links: Pulverdiffr. mit ortsauflösendem Detektor; rechts: Vierkreisdiffraktometer.

Grad gedreht werden. Diese Drehmöglichkeit ist notwendig, um den Streubereich zwischen den beiden ebenen Detektoreinheiten erfassen zu können. In zwei aufeinanderfolgenden Meßschritten wird so der gesamte zugängliche Streubereich des Diffraktometers erfaßt. Die charakteristischen, geometrieabhängigen Daten des Detektors auf dem Diffraktometer sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Detektorcharakteristik auf dem Diffraktometer als Funktion des Abstandes Detektor-Probe

Several PSD parameters depending on the distance
detector - sample

Distance sample- detector (cm)	2θ range for one detector unit (deg)	Number of data points per deg 2θ	Delta 2θ between data points (deg)	2θ resolution (FWHM) (deg)	PSD covering on the diffractometer					
					Distance sample- detector (cm)	Distance unit 1 – unit 2 (deg)	2θ-range covered by the detector (deg)			
							unit 1 1st cycle	2nd cycle	unit 2 1st cycle	2nd cycle
115	33.0	31.0	0.032	0.12						
130	29.4	34.8	0.029	0.11						
145	26.5	38.6	0.026	0.10	115	45	0.5-33.5	20.5-53.5	45.5-78.5	65.5-98.5
160	24.1	42.5	0.024	0.09	145	45	0.5-27.0	20.5-47.5	45.4-72.0	65.5-92.0
175	22.1	46.3	0.022	0.08	190	40	0.5-20.8	20.5-40.5	40.5-60.8	60.5-80.8
190	20.3	50.4	0.020	0.07						

Der gesamte Streuwinkelbereich des Diffraktometers wurde zur Minimalisierung der Untergrundstreuung in der Reaktorhalle mit einem massiven Abschirmgehäuse in Form eines Zylindersegments (vgl. Abb. 2) umgeben. Die gesamte Detektoranordnung einschließlich der drehbaren Grundplatte befindet sich innerhalb des feststehenden Abschirmgehäuses. Im Zuge der Detektorinstallation wurde das Diffraktometer mit einem neuen Experimentrechner, einer PDP 11/44 (768 k-Worte Memory) mit 2 RL02-Plattenlaufwerken, mit Bedienungs-terminals innerhalb und außerhalb der Reaktorhalle, sowie einer on-line Datenverbindung zum KFA-Rechenzentrum ausgerüstet.

Unabhängig von dem übergeordneten Gesichtspunkt einer effizienten Neutronennutzung durch die gleichzeitige Erfassung der Streu-information über einen großen Winkelbereich mit Hilfe der orts-auflösenden Meßtechnik bringt die Ausrüstung des Diffraktometers mit dem neu entwickelten Szintillationsdetektor vorteilhafte Spezifikationen mit sich hinsichtlich des nutzbaren Wellenlängenbereichs, hinsichtlich der instrumentellen Geräteauflösung und hinsichtlich einer optimalen Diagrammauswertung mit Hilfe der Profilanalyse (vgl. /5/, /6/).

Durch die hohe Absorberatomdichte in dem Festkörperszintillator (^6Li -Glas) ergibt sich auch für relativ kurzwellige Neutronen ($\approx 1\text{\AA}$) eine hohe Nachweisempfindlichkeit, die mit Gasdetektoren technisch nicht erreichbar ist. So hat z.B. das 1 mm dicke ^6Li -Glas für 1.2 \AA - Neutronen eine Nachweiswahrscheinlichkeit von 70% (bei 2 mm Dicke 90%); der entsprechende Wert von BF_3 -Gas (1 atm, 50 mm Tiefe)

liegt bei ca. 25%. Abb. 3 zeigt einen Vergleich der Empfindlichkeiten verschiedener Detektorsysteme. Wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit können wir das Diffraktometer im Wellenlängenbereich unter 1.5 Å betreiben und so das Intensitätsmaximum des thermischen Strahlrohrspektrums nutzen und zum anderen trotz der örtlichen räumlichen Beschränkung am Diffraktometer ($2\theta_{\max}=100^\circ$) einen hinreichenden reziproken Gitterbereich für die Strukturanalyse erfassen. In Abb. 4 ist die gemessene Diffraktometerauflösung für Probendurchmesser von 5 mm (Kurve 2) und 14 mm (Kurve 3) aufgetragen, vergleichsweise dazu in Kurve 1 das Auflösungsvermögen des Szintillationsdetektors allein (FWHM = 2.5 mm). Mit einer $\Delta d/d$ -Auflösung von 1 bis 0.1% bei Streuwinkeln von 10 bis 100 Grad erlaubt der Szintillationsdetektor noch eine wesentliche Verbesserung der totalen Diffraktometerauflösung bei geeigneter Monochromatorwahl.

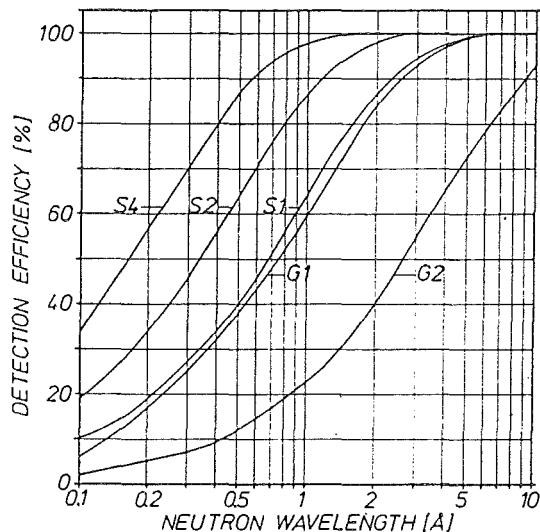


Abb.3: Effizienz verschiedener Detektorsysteme; Glasszintillator von 1(S1), 2(S2) und 4(S4) mm Dicke; BF₃-Gas(G1) von 1atm und 50mm Tiefe; ³He-Gas(G2) von 10atm und 10mm Tiefe.

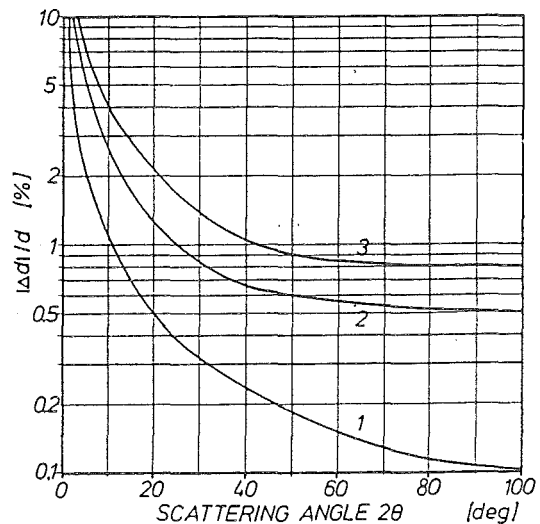


Abb.4: Auflösungsfunktion des Detektors am Diffraktometer für 1.2Å (Kurve 1); Gesamtdiffrakt.-Auflösung für 5mm Proben (Kurve 2) und 14mm Proben (Kurve 3).

Neben der Auflösung selbst ist die Meßpunktdichte im Beugungsdiagramm von besonderer Wichtigkeit, um die Auswertemethoden mit Hilfe der Profilanalyse sinnvoll nutzen zu können. Der Szintillationsdetektor bietet auf Grund seines Bauprinzips den Vorteil einer elektronisch vorwählbaren Meßpunktdichte. Die Daten einer Detektoreinheit werden in 1024 Kanälen gesammelt; d.h. 4 Kanäle pro lineares Auflösungselement (2.5 mm) des Detektors. Mit durchschnittlich ca. 40 Meßpunkten pro Winkelgrad 2θ (vgl. Tabelle 1) liefert der Detektor eine Meßpunktdichte von über 10 Punkten pro Halbwerts-

breite der Gesamtauflösung des Diffraktometers. Nach unserer Erfahrung sind mindestens 10 Meßpunkte pro Reflexhalbwidthsbreite für eine zuverlässige Trennung überlappter Reflexe durch Profilanalyse erstrebenswert. Abb. 5 zeigt als Beispiel ein am umgerüsteten Diffraktometer gemessenes Beugungsdiagramm einer Akermanit-Pulverprobe und die Separation experimentell nicht vollständig aufgelöster Reflexe mit Hilfe einer Gauss-Profilanalyse.

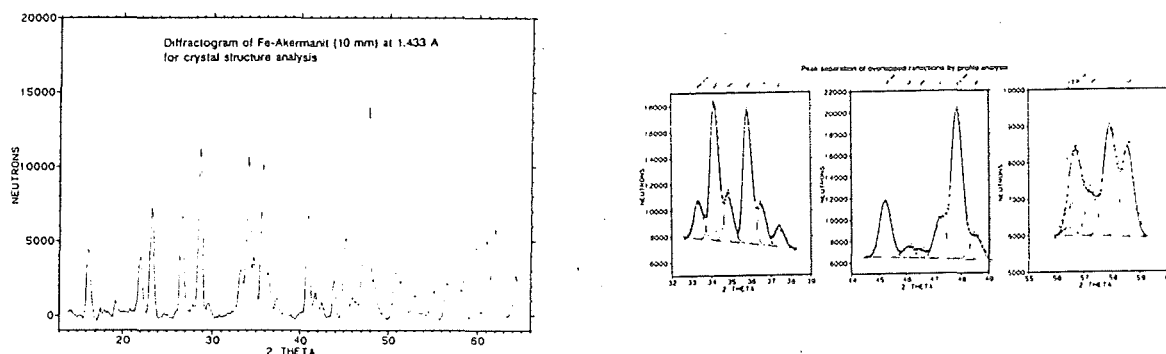


Abb.5: Beugungsdiagramm von $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_7$ (Fe-Akermanit) und Auflösung überlappender Reflexbereiche durch Gauss-Profilanalyse.

Vor der Aufnahme des Routinemeßbetriebs am umgerüsteten Diffraktometer wurden zu Testzwecken und zur Bestätigung der Funktionstüchtigkeit Beugungsdiagramme an bekannten Standardmaterialien aufgenommen und ausgewertet. In Tabelle 2 und 3 sind vergleichsweise die beobachteten und berechneten Reflexlagen und Reflexintensitäten für Quarz und Korund angegeben. Die Auswertungen der 12-Stunden Messungen endeten mit R-Werten von 2.2 bzw. 1.7%.

Das Diffraktometer ist weltweit das erste Neutroneninstrument, das für die Pulverstrukturanalyse den im Hinblick auf neue Neutronenquellen zukunftssträchtigen ortsauflösenden Festkörperdetektor einsetzt. Damit können wir wichtige und notwendige Erfahrungen für die Fortentwicklung von ortsauflösenden Festkörperdetektoren sammeln.

Tabelle 2

Test example quartz. Comparison of observed and calculated PSD - diffraction data (R = 2.2 %)

hkl	2θ(obs)	2θ(calc)	I(obs)	I(calc)
100	19.40	19.39	3258	3336
101	24.77	24.75	24657	24716
110	33.93	33.91	4908	4669
102	36.62	36.61	6413	6571
111	37.38	37.37	5809	5424
201	42.44	42.44	5865	6044
112	46.46	46.43	7821	7637
202	50.80	50.76	8147	7973
103	51.25	51.17		
210	52.95	52.91	2298	2555
211	55.42	55.40	6859	7029
113	59.12	59.10	2041	2240
300	60.73	60.68	448	568
212	62.44	62.46	4846	4613
203	62.90	62.82	11350	11431
301	62.90	62.97		

Tabelle 3

Test example corundum. Comparison of observed and calculated PSD - diffraction data (R = 1.7 %)

hkl	2θ(obs)	2θ(calc)	I(obs)	I(calc)
012	23.82	23.76	503	526
104	32.69	32.63	347	342
110	35.07	35.05	90	39
006	38.66	38.65	652	683
113	40.20	40.19	6042	6020
024	48.62	48.63	775	806
116	53.13	53.16	3078	3065
211	55.14	55.19	360	336
018	56.56	56.62	195	179
214	61.31	61.34	770	731
308	62.79	62.87	3374	3400

- /1/ J. Schelten, R. Kurz, I. Naday und W. Schäfer,
Nucl. Instrum. Methods 205 (1983) 319-330
- /2/ I. Naday und W. Schäfer,
Position-Sensitive Detection of Thermal Neutrons,
Academic Press, London, 1983, pp. 197-202
- /3/ W. Schäfer, I. Naday und G. Will,
Position-Sensitive Detection of Thermal Neutrons,
Academic Press, London, 1983, pp. 209-214
- /4/ W. Schäfer, E. Jansen und G. Will,
Coll. Abstr. C371-C372,
XIIIth Int. Congr. of Crystallography, Hamburg 1984
- /5/ W. Schäfer, E. Jansen, F. Elf und G. Will,
J. Appl. Cryst. 17 (1984) 159-166
- /6/ E. Jansen, W. Schäfer, F. Elf und G. Will,
Report HMI-B411, 1984, pp. 253-255

Neutronenmessungen mit einem Flat-cone Diffraktometer

Dr. Hohlwein, A. Hoser und W. Prandl

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

und Gäste am Hahn-Meitner-Institut in Berlin

Der Vortrag gliedert sich in 3 Abschnitte: Als erstes berichten wir kurz über Instrument und Flat-cone Geometrie. Im zweiten Abschnitt wird die Messung und Auswertung eines vollständigen Datensatzes von Bragg-Reflexen dargestellt. Die Ergebnisse werden mit Messungen an einem 4-Kreis-Diffraktometer verglichen. Der letzte Abschnitt befaßt sich mit der Messung der elastisch diffusen Streuung in ND_4Cl , aus der Aussagen über die Orientierungsnahordnung der ND_4 Tetraeder gewonnen werden.

I. Instrument und Geometrie

Das Flat-cone Diffraktometer wurde in Zusammenarbeit mit dem Hahn-Meitner-Institut am Reaktor BER II in Berlin aufgebaut /1,2/. Ein zylindrisch gebogener, 1-dimensionaler Multidetektor überdeckt gleichzeitig 80° in 2θ mit 400 Messpunkten in Intervallen von 0.2 Grad. Der Detektor kann zusammen mit seiner Abschirmung um eine horizontale Achse aus der Äquatorebene herausgeschwenkt werden. Eine entsprechende Kippung des Probenstückes ermöglicht es dann, daß eine höhere Schicht des reziproken Gitters voll von dem Multicounter erfasst wird. Die gestreuten Strahlen bilden auch für höhere Schichten eine Ebene (flat cone) und fallen deshalb senkrecht auf das Detektorfenster. Auf diese Weise kann das reziproke Gitter systematisch in Ebenen abgerastert werden. Die nullte Schicht liegt in der Äquatorebene, die auch die beste Fokussierung aufweist. Die höheren Schichten liegen bei der Flat-cone Technik möglichst nahe der Äquatorebene und zeigen deshalb eine gute Auflösung. Dies wurde mit Messungen und Berechnungen bestätigt /1/.

II. Messung von Bragg-Reflexen

Bei Kristallen mit großen Elementarzellen müssen sehr viele Braggreflexe für eine Strukturanalyse gemessen werden. Mit unserem Gerät kann in diesen Fällen die Meßzeit erheblich verkürzt werden, da der Multicounter im allgemeinen

mehrere Reflexe gleichzeitig registriert. Auch bei Einzelreflexmessungen ist durch den Multicounter eine Verbesserung zu erwarten, da das Reflexprofil 2-dimensional aufgenommen wird (auch in 2θ) und z.B. Abschneidefehler durch die Detektorapertur wegfallen.

Als Testsubstanz für die Flat-cone Technik wurde $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ gewählt, da vom gleichen Kristall bereits Messungen an einem konventionellen 4-Kreis Diffraktometer vorlagen /3/. Es wurde ein vollständiger Datensatz bis $\sin\theta/\lambda = 0.53$ gesammelt. Die Drehachse war $\langle 110 \rangle$ und Reflexe bis zur 2. Schicht (Kippwinkel 18.4°) wurden gemessen.

Die Integration der 2-dimensionalen Reflexdaten erfolgte mit einem Programm. /4/, das individuelle 'Masken' (Reflexbereich) für die starken Reflexe ermittelt und für schwache Reflexe eine sogenannte 'combined mask' anwendet, die sich aus der Überlagerung der individuellen Masken ergibt (Abb. 1 und 2).

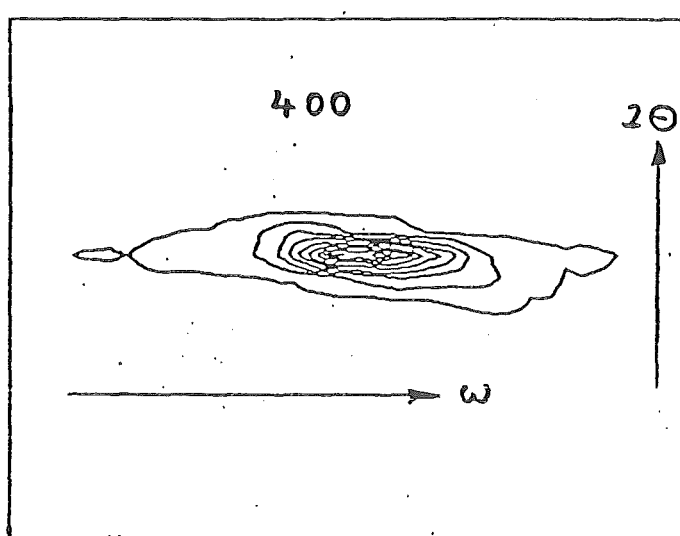


Abb. 1: Kontourplot für den 400 Reflex

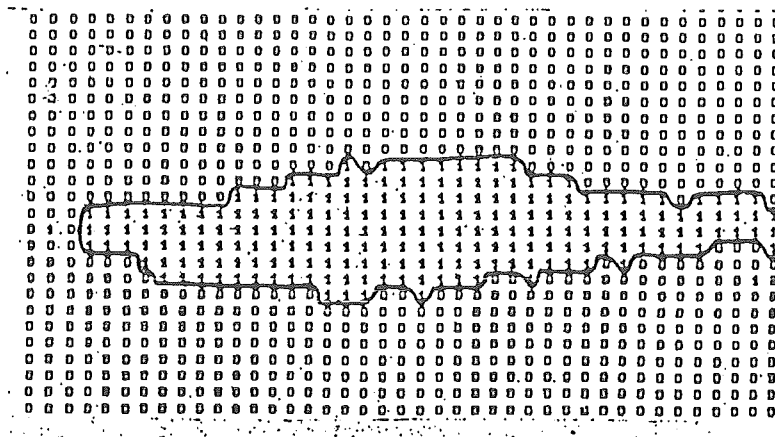


Abb. 2: 'Combined mask'; das Integrationsgebiet für schwache Reflexe

Die 57 symmetrieeunabhängigen Reflexe wurden mit den 4-Kreis Diffraktometermessungen verglichen. Mit einem Wichtungsschema, dem nur die Zählstatistik zu Grunde liegt, erhielten wir einen Konsistenz-R-Wert von $R(F) = 0.019$. Ein genauerer Vergleich mit Normalverteilungsplots führt zu einem anderen Wichtungsschema und einem R-Wert von 0.045 /5/. Das weist auf systematische Fehler hin, die wir jedoch bisher noch nicht identifizieren konnten.

III. Diffuse Streuung in ND_4Cl

Mit dem Flat-Cone-Diffraktometer kann die diffuse Streuung systematisch im 3-dimensionalen reziproken Gitter gemessen werden. Im Fall von ND_4Cl wurde die diffuse Streuung bisher nur in einer Ebene und mit einem Einzeldetektor ermittelt /6/. Bei Zimmertemperatur liegen 2 Orientierungen der ND_4 Tetraeder mit gleicher Häufigkeit, aber ungeordnet, vor. Aus der elastisch-diffusen Streuung können Aussagen über die Orientierungs-Nahordnung gewonnen werden. In einem Ising-Modell werden Paar-Wechselwirkungen zwischen den ND_4 Tetraedern angenommen:

$$V_{\ell\ell'} \cdot \sigma(\ell)\sigma(\ell')$$

Eine erweiterte Molekularfeldtheorie ergibt für die Fouriertransformierte der Fluktuationen /7/:

$$\sigma_q^2 = \frac{1}{1 - (v(q)/kT)} \quad (1)$$

mit

$$v(q) = v_{01} \cos(q_1 a) + \{...\} + v_{02} \{...\} + v_{03} \{...\} \quad (2)$$

Die v_{0i} sind Wechselwirkungen zum Nachbarn i . Die diffuse Streuung ergibt sich dann zu /6/:

$$I_D(\underline{Q}) = \sigma_q^2 / \Delta F(\underline{Q}) + |F_{Cl}(\underline{Q})(\underline{Q} \cdot \underline{\epsilon}_q)|^2 \quad (3)$$

mit $\Delta F = F(\text{ND}_4^+) - F(\text{ND}_4^-)$. ϵ_q ist die Fouriertransformierte der Cl-Ver-schiebungen.

Messungen wurden an einem 1 cm³ großen Kristall durchgeführt mit <110> als Drehachse. Ein diffuses Maximum tritt an der Stelle (1, 1.5, 1.5) auf. Bei einer gegebenen Stellung des Kristalls wird mit dem Multicounter ein kreisbogenförmiger Scan im reziproken Gitter registriert (Abb. 3 und 4). Eine Anpassung der Gleichung (3) an den diffusen Peak zeigt Abb. 5. Die Wechselwirkungsenergien ergeben sich zu $v_{01} = 75.0$ K, $v_{02} = -37.0$ K und $v_{03} = 33.0$ K. Die Auswertungen sind noch nicht abgeschlossen.

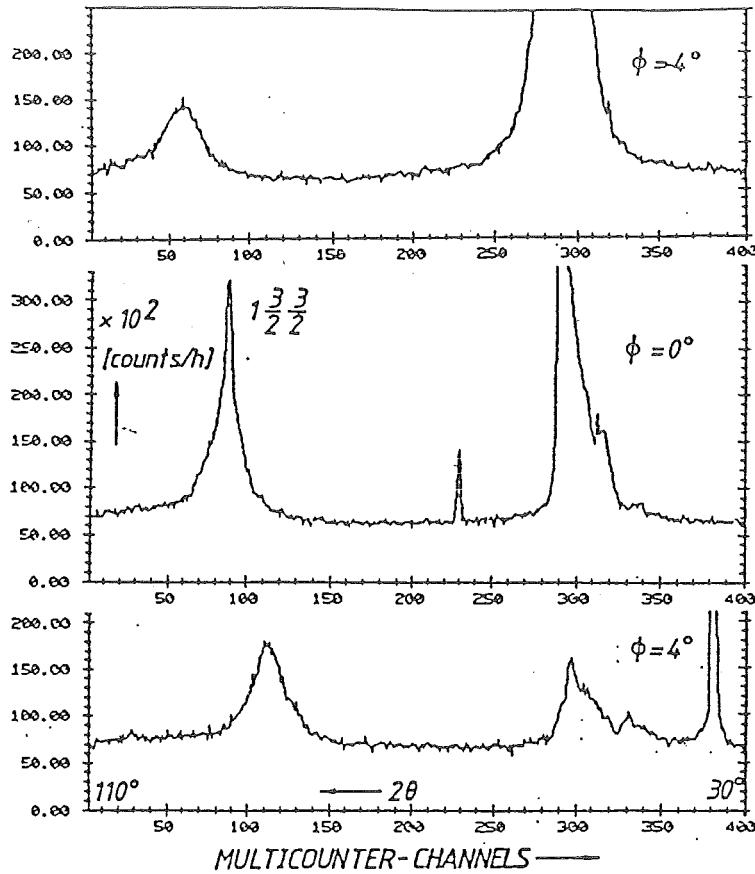


Abb. 3: Diffuse Streuung in ND_4Cl . Ein Multicounterspektrum entspricht einem kreisbogenförmigen Scan im reziproken Gitter, siehe Abb. 5.

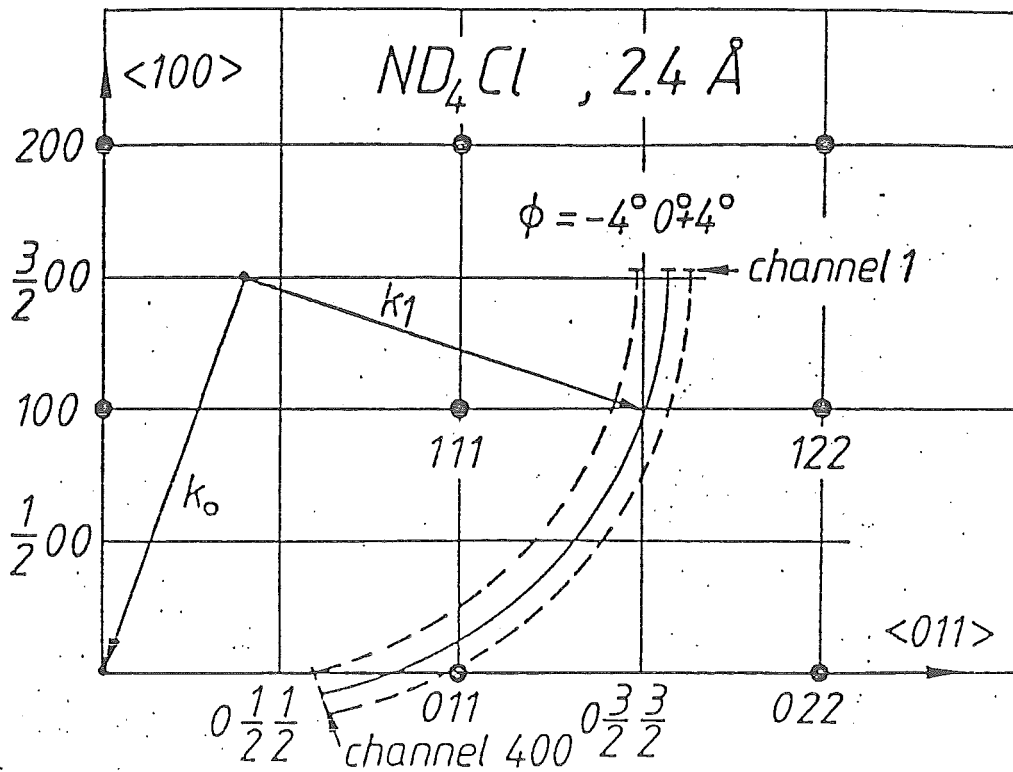


Abb. 4: Scans im reziproken Gitter für 2 Orientierungen (ϕ) des ND_4Cl Kristalls

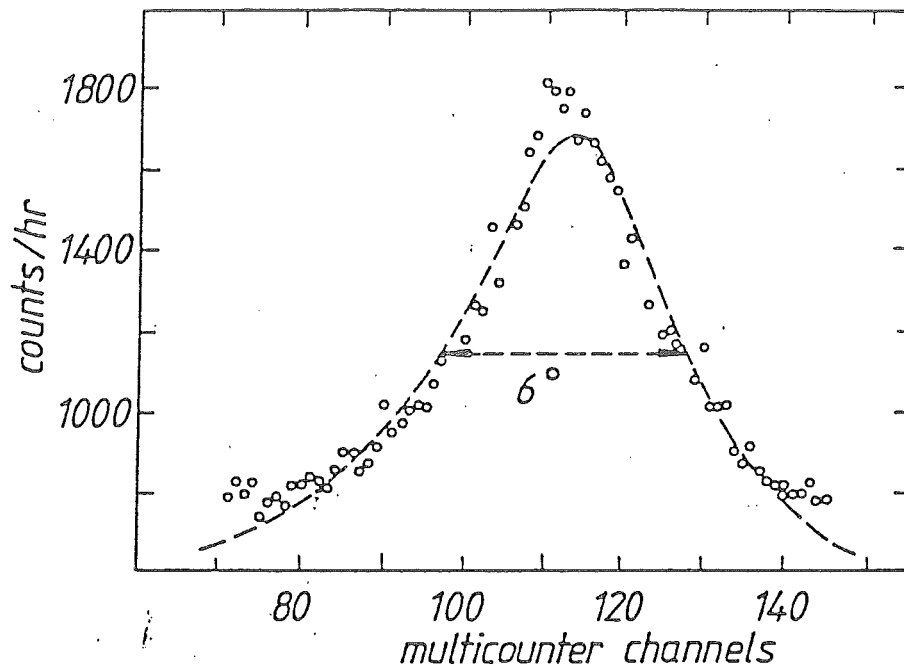


Abb. 5: Diffuse Streuung nahe von (1, 1.5, 1.5) und Anpassung mit Gleichung (3). $\phi = -4^\circ$; Messzeit 1 Stunde.

Literatur

- /1/ D. Hohlwein, M. Kabs, K. Knorr, S. Krasnicki und W. Prandl. (1983)
In 'Position-Sensitive Detection of Thermal Neutrons'. Ed. Convert, Forsyth, Seite 372-378, Acad. Press 1983.
- /2/ D. Hohlwein, M. Kabs, W. Prandl, H. Dachs und A. Axmann (1984)
Kerntechnik, Suppl. 44, 790-797.
- /3/ A. Hoser, K. Vogt, W. Prandl and W. Joswig (1985)
in Vorbereitung
- /4/ L. Sjölin and A. Wlodawer (1981). Acta Cryst. A37, 594-604.
- /5/ D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl. in Vorbereitung
- /6/ D. R. McKenzie und R. S. Seymour (1975). J. Phys. C. 8, 1071-1086.
- /7/ R. Brout (1965). 'Phase Transitions', Benjamin, N.Y.

ARBEITEN AM ÖSTERREICHISCHEN DREIACHSEN-SPEKTROMETER AM
ORPHEE-REAKTOR

P. Weinzierl, Inst. f. Experimentalphysik, Univ. Wien

Es wird über Untersuchungen auf 2 Gebieten berichtet, die an diesem Instrument weiter- bzw. zu Ende geführt wurden:

1. Die Ordnungszustände in PdD_x bei tiefen Temperaturen
2. Die martensitischen Phasenübergänge in RbJ bei 3.65 kbar und in Na bei 36 K.

1. Die Experimente an PdD_x mittels diffuser Neutronenstreuung zeigten in der Umgebung des speziellen Punktes $(1, 1/2, 0)$ /1/ eine breite Verteilung, die stark von der D-Konzentration abhängt. Abb. 1 zeigt einen charakteristischen Fall bei $x=0.73$: Die diffuse Verteilung zeigt zwei Maxima zu beiden Seiten des $(1, 1/2, 0)$ -Punktes, die Intensität ist unsymmetrisch bezüglich der $(1, 0, 0)$ -Ebene verteilt. Dies charakterisiert allgemein die Verteilungen, die im Bereich $0.71 < x < 0.78$ beobachtet werden. Für $x=0.78$ erscheinen bei ca. eintägiger Auslagerung ausgeprägte Überstruktur-Maxima bei $(4/5, 2/5, 0)$ und analogen Punkten /2/ (Intensität etwa 2 % des $(2, 0, 0)$ -Reflexes von Pd, s.a. /3/). Eine Deutung dieser Phänomene /4/ gelang mittels der Annahme, daß die Anordnung der D-Atome den bekannten Strukturen der Legierungsreihe Ni_nMo mit $n=2, 3, 4$ gleicht, wobei Ni den D-Atomen und Mo den Leerstellen im D-Gitter entspricht. Die diffusen Streuverteilungen konnten durch die Annahme von Einheitszellen, die entsprechend der Gesamtkonzentration durch Mischungen verschiedener Ni_nMo -Elemente zusammengesetzt sind, gut reproduziert werden. Abb. 2 zeigt die Streuverteilung, die 20

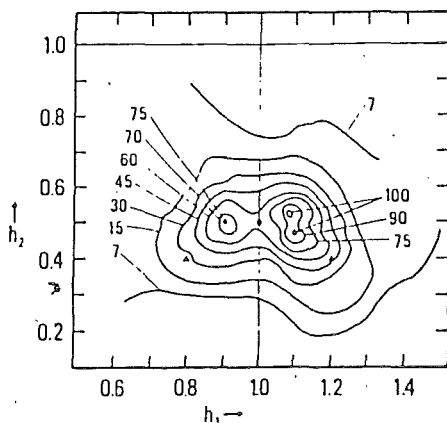


Abb. 1

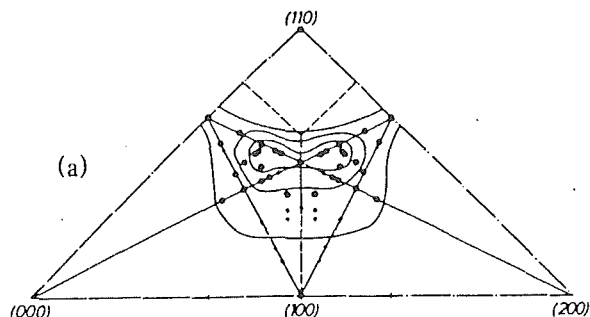


Abb. 2

verschiedene Zellen dieser Art für $x=0.75$ ergeben. Die Asymmetrie der Verteilungen konnte durch die Hypothese erklärt werden, daß die Position der D-Atome leicht in Richtung der benachbarten Leerstellen verschoben ist. Die notwendigen Verschiebungen liegen bei etwa 0.005 nm. Die gleiche Annahme erlaubte es auch, sonst unverständliche Schwankungen in der Intensität der Überstrukturreflexe bei $(4/5, 2/5, 0)$ und den analogen Punkten in ihrer Abhängigkeit von Q zu korrigieren. Die Ausbildung eines Überstrukturreflexes wird in Abb. 3 gezeigt, oben nach 24 h, unten nach 50 h Auslagerungszeit. Der ferngeordnete Zustand muß nach diesem Modell zum Großteil aus elementaren Einheiten des Typs Ni_4Mo bestehen. D.h., es

liegt hier überwiegend eine Ordnung vor, in der auf vier besetzte (4,2,0)-Ebenen eine leere folgt.

Für das Verständnis als sehr wichtig erwies sich ein Vergleich des diffusen Streubildes von $\text{PdDo}_{0.71}$ mit dem einer $\text{Pd}_{0.975}\text{Ag}_{0.025}\text{Do}_{0.685}$ -Legierung. Ausgangspunkt war dabei die Annahme, daß Ag ebenso wie D je ein Elektron an das Metallelektronensystem abgeben. Die Streuverteilungen dieser Proben waren tatsächlich einander sehr ähnlich, andererseits aber deutlich verschieden von der einer $\text{PdDo}_{0.69}$ -Probe. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Elektronenkonfiguration im Metall für die beobachteten Erscheinungen von großer Bedeutung ist. Damit ergab sich eine Erklärung für die oben erwähnte Spaltung des Maximums der Intensitätsverteilung um den (1,1/2,0)-Punkt /5/: Ein Abbildungseffekt der Fermioberfläche in der Nähe der Zusammensetzung $\text{PdDo}_{0.80}$ führt zu sekundären Minima des Potentials im Q-Raum, die ihrerseits die Doppel-Maxima der diffusen Intensitätsverteilung hervorrufen.

2. Der druckinduzierte Phasenübergang in RbJ (Gleichgewichtsdruck 3.65 kbar) weist eine ausgeprägte Hysterese auf. In diesem metastabilen Bereich wurde eine Reihe von bemerkenswerten Beobachtungen gemacht /6/ :

a). Bei Durchlaufen des ersten Druckzyklusses mit einem Kristall besteht eine deutliche Richtungskorrelation zwischen der Ausgangsphase (NaCl-Struktur) und der sich neubildenden CsCl-Phase. In Abb. 4, Kurve a, erkennt man, daß bei 4.2 kbar die (1,1,0)-Ebene der CsCl-Phase parallel zur (0,0,1)-Ebene der NaCl-Phase liegt. Bei einem zweiten Druckzyklus ist diese relative Ausrichtung der beiden Ebenen nur mehr schwach angedeutet (Abb. 4, Kurve b, Druck 4.6 kbar).

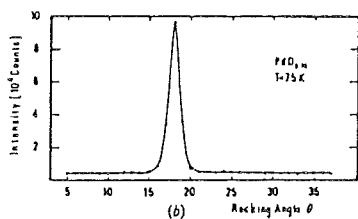
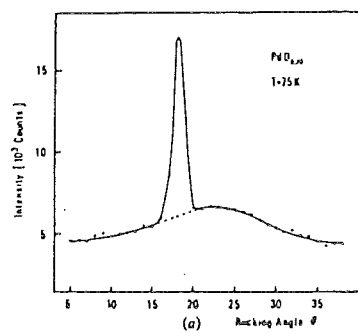


Abb. 3

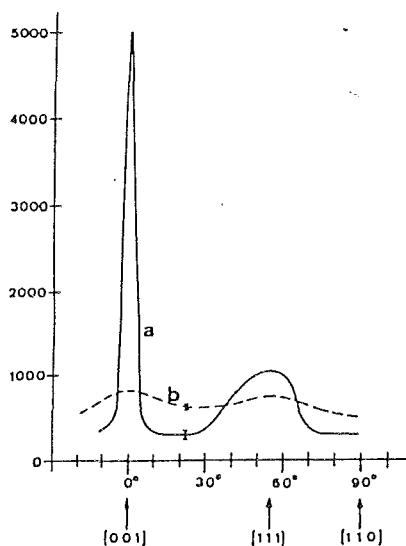


Abb. 4

b). Bei einem anderen Experiment waren die Debye-Scherrer-Ringe der CsCl-Phase schon völlig gleichmäßig ausgebildet. Etwa 75% des Kristalls waren bei 4.6 kbar bereits umgewandelt, wie aus der Intensität der (0,0,2)- und der (2,2,0)-Reflexe der NaCl-Struktur zu erkennen ist; siehe die Linien b in Abb. 5. Nach einer Druckabsenkung auf 2 kbar erschienen die beiden Reflexe der NaJ-Struktur wieder in voller Größe: siehe Linien a in Abb. 5. Durch diesen "shape

memory"-Effekt war der intakte Ausgangskristall wiederhergestellt.

c). Nach einer Druckstufe in der Umgebung des Umwandlungsdrucks erleiden bei einer Auslagerungszeit von Tagen alle Phononen zunächst einen Intensitätsverlust bis zu 50%, Abb.6. Anschließend erholen sich diese Intensitäten und erreichen wieder ihre Ausgangswerte. Das leichte Absinken des Druckes nach jeder Stufe im Druckverlauf (Abb.6 unten), geht auf den Volumssprung bei diesem Phasenübergang von 14% zu-

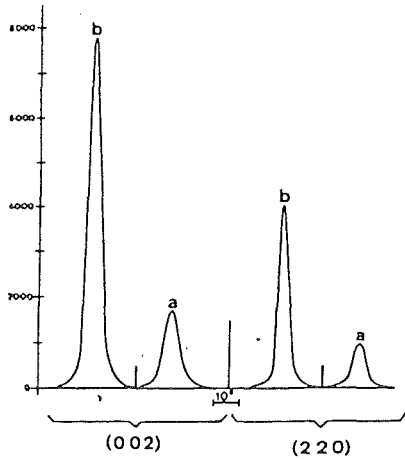


Abb.5

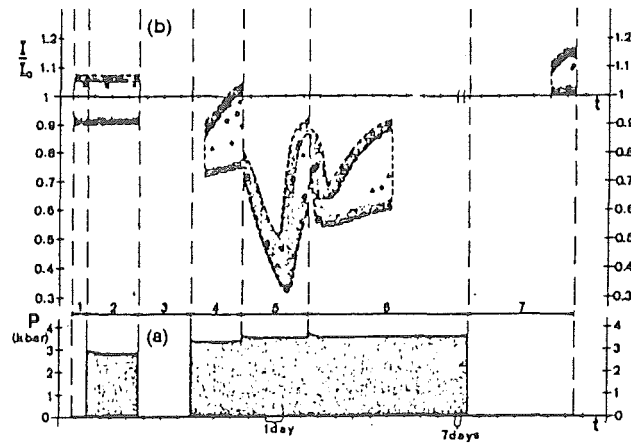


Abb.6

Bei der Untersuchung des Phasenübergangs in Na konnte bis zu einer Temperatur von 14 K nur eine Umwandlung von weniger als 1% der Probe erreicht werden. Dementsprechend konnten nur Vorphanomene beobachtet werden. Bei diesem Übergang von einer kubischraumzentrierten Struktur zu einer hexagonal dichtesten Packung ist, wie geometrische Überlegungen zeigen, das Phonon $TA_1(1,1,0)$ in der Nähe des Zonenrands von besonderer Bedeutung. Eine Messung der Phononenfrequenz als Funktion der Temperatur /7/ zeigt eine auffällige Veränderung mit zunehmendem q : Bei Annäherung an den

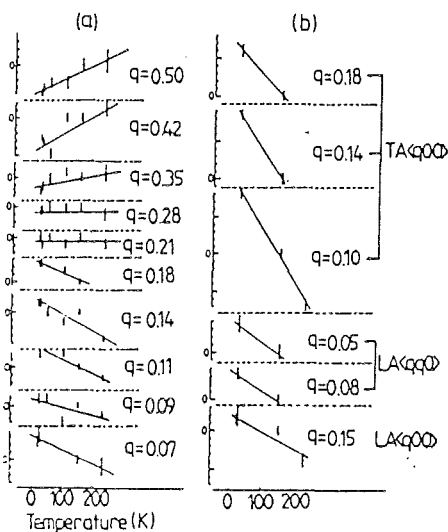


Abb.7

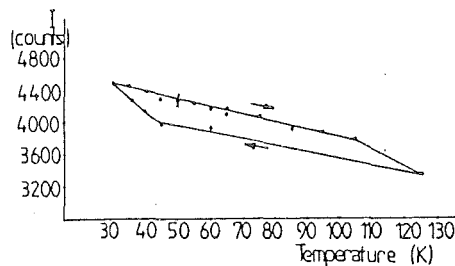


Abb.8

Zonenrand geht der - wie üblich- negative Temperaturkoeffizient (s. Abb. 7, linke Bildhälfte) zunächst nach 0 und dann zu deutlich positiven Werten. Andere gemessene Phononen (Abb. 7, rechte Bildhälfte) zeigen keinen derartigen Trend. Eine Messung der diffusen Streuung zeigt keine Auffälligkeiten im Q-Raum, aber ein deutliches Ansteigen der gleichverteilten Intensität in der Umgebung des Umwandlungspunktes sowie eine deutliche Hysterese (Abb. 8). Dies kann auf die Ausbildung kleiner Keime ohne Vorzugsorientierung zurückgehen.

- /1/ D. de Fontaine, Acta Metall. 23, 553, 1975 und Solid State Phys. 34, 73, 1979
- /2/ O. Blaschko et al., Acta Cryst. A 36, 605, 1980
- /3/ T. E. Ellis et al., Phys. Rev. Letts. 42, 456, 1979
- /4/ O. Blaschko et al., Phys. Rev. B24, 277, 1981 und Phys. Rev. 24B, 6486, 1981
- /5/ O. Blaschko, Phys. Rev. B29, 5187, 1984
- /7/ O. Blaschko et al., Phys. Rev. B23, 3017, 1981
- /8/ O. Blaschko u. G. Krexner, Phys. Rev. B30, 1667, 1984

ÜBERLEGUNGEN ZU EINEM KÜHLRING FÜR NEUTRONEN

H.Rauch, T.Chorherr, H.Weinfurter

Atominstitut der Österr. Universitäten, A-1020 Wien, Austria

Mit dem Rückstreu-spektrometer wurde 1981 gezeigt, daß mit einem "neutron magnetic resonance system" eine kohärente Energieverschiebung erreicht werden kann /1/. Diese entspricht der Zeman-Aufspaltung und ist daher für übliche Laborfelder (20 kG) in der Größenordnung von $0.5 \mu\text{eV}$. Um größere Energieverschiebungen erreichen zu können, ist daher ein Vielstufensystem oder ein Mehrfachdurchgang der Neutronen erforderlich. Letzteres kann mit einem Ringsystem (Abbildung 1) erreicht werden. Für ein derartiges System werden derzeit die Bahngleichungen berechnet. Obwohl die

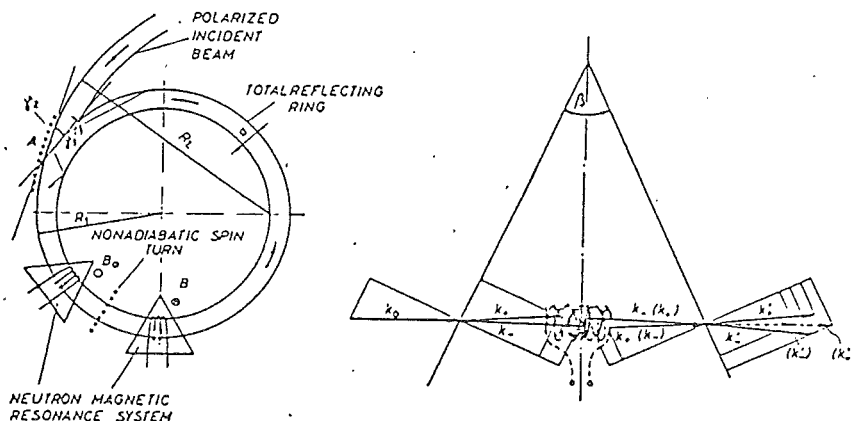


Abbildung 1: Ring zum Abbremsen von Neutronen mittels "neutron magnetic resonance" Energietransfer

Geschwindigkeitsabhängigkeit dieser Flipper ($\sin^2(Av/v_0)$) relativ gering ist, stört dieses Verhalten beim Vielfachdurchgang beträchtlich. Aus diesem Grund wurden die Flipwahrscheinlichkeiten für Gradientenflipper /2,3/ berechnet, wobei sich bei optimaler Dimensionierung durchaus flachere, das heißt günstigere Responsekurven ergaben. Ein entsprechendes System befindet sich im Aufbau, und es soll damit versucht werden, über die Situation mit einem rein statischen Speicherring /4/ hinauszukommen. Bei gepulsten Quellen bietet sich die Möglichkeit, durch orts- und zeitabhängigen Betrieb von "neutron magnetic resonance" Systemen ein Bunching in einem gewissen Geschwindigkeitsintervall zu erreichen /5/. Das

Prinzip dieses Wanderwellensystems ist in Abbildung 2 skizziert.

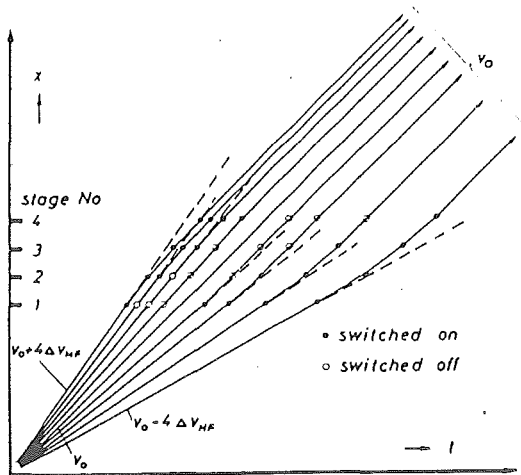
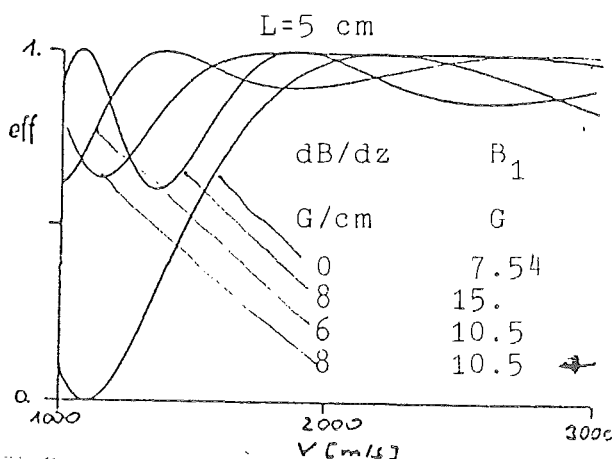


Abbildung 2: Skizze eines Wanderwellen-"neutron magnetic resonance"-Systems

Trotz sehr hoher Wirksamkeit der benötigten Spinflipper (99,8%) ergeben sich für ein Mehrstufen-system deutliche Einbußen in der Gesamtwirksamkeit. Deswegen untersuchen wir derzeit die Wirkung rein zeitabhängiger Felder, die ähnlich den Kickermagnetsystemen bei Beschleunigern arbeiten. Die Energieverschiebung entsteht durch den Unterschied der Zeman-Aufspaltung beim Eintritt und Austritt aus dem Feld. Ein Vielstufen- und Wanderwellenbetrieb zum effizienten Bunching erscheint damit möglich /6/. Die Effizienz derartiger Systeme wird auf der IAEA-Tagung im Jänner 1985 vorgestellt werden.

- /1/ B.Alefeld, G.Badurek, H.Rauch: Z.Phys. B41 (1981) 231
- /2/ A.I.Egorov, V.M.Lobashev, V.A.Nazarenko, G.D.Porsev, A.P.Serebrov: Sov.J.Nucl.Phys. 19 (1974) 147
- /3/ M.Utsuro: J.Physique 45 (1984) C3-269.
- /4/ K.J.Kügler, W.Paul, U.Trinks: Phys.Lett. 72B (1978) 422
- /5/ H.Rauch: Physica 120B+C (1983) 71
- /6/ H.Rauch, J.Summhammer, H.Weinfurter: IAEA Meeting "Neutron Scattering in the '90s", Jülich, Jänner 1985 (in preparation)



Nachtrag: Flipwahrscheinlichkeiten für Gradientenfelder

ANWENDUNGEN DER SPINABHÄNGIGEN NEUTRONENSTREUUNG
IN DER MOLEKULAREMOLOGIE

Heinrich B. Stuhmann, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz

Die Polarisationsvariation ist eine zerstörungsfreie, reversible Anfärbetechnik, die sich besonders für die makromolekulare Strukturuntersuchung eignet. Die Streuung polarisierter Neutronen erlaubt die Bestimmung der drei GrundstreuFunktionen der Kontrastvariation. Durch Messung bei paralleler und antiparalleler Spinorientierung der Neutronen bezüglich der Polarisationsrichtung des Targets lassen sich die GrundstreuFunktionen direkt bestimmen. Gegenüber der klassischen Kontrastvariation hat dieses Verfahren den Vorteil des stets gewährleisteten Isomorphismus. Für makromolekulare Strukturuntersuchungen ist die Streuung polarisierter Neutronen an polarisierten Protonendomänen ein besonders aussichtsreiches Verfahren für in situ Strukturbestimmungen. - Der Nachteil liegt in den extremen Bedingungen für die Targetpolarisation.

Wir berichten über einen ersten Schritt zur spinabhängigen Kleinwinkelstreuung an Makromolekülen: der Einfluß der relativ leicht erreichbaren Polarisation rRNS -gebundener Terbiumionen auf die Kleinwinkelstreuung wurde über das sog. Flippingverhältnis bestimmt. Die Bedeutung der schwierigeren Protonenspinpolarisation für die Strukturuntersuchung der Ribosomen wird diskutiert.

SPINABHÄNGIGE AMPLITUDEN DER NEUTRONENSTREUUNG.

Die Wechselwirkung zwischen einem Atom und einem thermischen Neutron läßt sich im wesentlichen durch folgenden Streuamplitudenoperator A beschreiben (Abragam et al, 1982)

$$A = b + 2 A \vec{M}_L \cdot \vec{S} + 2 B \vec{I} \cdot \vec{S}$$

Der erste und der dritte Term berücksichtigen die Wechselwirkung zwischen dem Neutron und dem Atomkern. b ist die isotrope Kernstreuamplitude. Der dritte Term beschreibt die Wechselwirkung eines Neutrons mit dem Spin \vec{S} mit dem Kern, der einen Spin \vec{I} hat.

Der zweite Term entspricht der dipolaren Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Atomelektronen und dem magnetischen Moment des Neutrons. \vec{M}_L bezeichnet die Komponente senkrecht zum Vektor des Impulsübertrages \vec{Q} .

b und B lassen sich durch $b^{(+)}$ und $b^{(-)}$ ausdrücken. Diese sind die Streuamplituden, die den Streuprozessen entsprechen, bei denen \vec{I} und \vec{S} zu $I + 1/2$ bzw. zu $I - 1/2$ koppeln:

$$b = \frac{(I + 1) b^{(+)} + I b^{(-)}}{2 I + 1} \quad B = \frac{b^{(+)} - b^{(-)}}{2 I + 1}$$

Beispiel: Kristall aus gleichen Atomen mit verschwindendem magnetischen Gesamtmoment der Atomelektronen (Diamagnetismus); Reinisotop mit von Null verschiedenem Kernspin. Jede Elementarzelle enthält nur ein Atom. Dann ist die gestreute Intensität

- teilweise kohärent: in den reziproken Gitterpunkten ist sie nämlich gleich dem Betragsquadrat des Strukturfaktors F

$$(dG / d\Omega)_{\text{koh}} = |F|^2 = b^2 + B^2 I^2 P^2 + 2 b B I \vec{P} \cdot \vec{n}$$

- und zum anderen Teil inkohärent: der spin-inkohärente Streuquerschnitt pro Atom ist

$$(dG / d\Omega)_{\text{ink}} = B^2 I(I+1) - B^2 I^2 P^2 - B^2 I \vec{P} \cdot \vec{n}$$

Wir können also folgende Fälle unterscheiden:

Polarisation des Kerns	des n	Kohärente Streuung $F^2 =$	Inkohärente Streuung $d\sigma/d\Omega =$
\emptyset	\emptyset	b^2	$E^2 I(I+1)$
\emptyset	n		
P	\emptyset	$b^2 + E^2 I^2 P^2$	$E^2 I(I+1) - E^2 I^2 P^2$
P	n	$b^2 + E^2 I^2 P^2 + 2bEIP \cdot \vec{n}$	$E^2 I(I+1) - E^2 I^2 P^2 - E^2 I \vec{P} \cdot \vec{n}$

Im Falle des Wasserstoffs (Protons) mit $I = 1/2$ ist

$$b^{(+)} = + 1.085 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad b^{(-)} = -4.74 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

und daher

$$b = -0.375 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad E = 2.92 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

Heute können intensive Ströme fast vollständig polarisierter Neutronen erzeugt werden. $\vec{P} \cdot \vec{n} = P$, wenn die Polarisation der Neutronen mit der der Kerne im Target übereinstimmt. Kehrt man das Vorzeichen des Neutronenspins um, so erhält man $\vec{P} \cdot \vec{n} = -P$.

Kernpolarisation P	$\vec{P} \cdot \vec{n}$	$\frac{1}{m} (d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}} =$	$\frac{1}{4\pi} (d\sigma/d\Omega)_{\text{ink.}} =$
\emptyset	\emptyset	b^2	$\frac{3}{4} E^2$
P	\emptyset	$b^2 + \frac{1}{4} E^2 P^2$	$E^2 (\frac{3}{4} - \frac{1}{4} P^2)$
P	P	$(b + \frac{1}{2} EP)^2$	$E (\frac{3}{4} - \frac{1}{2} P - \frac{1}{4} P^2)$
P	-P	$(b - \frac{1}{2} EP)^2$	$E (\frac{3}{4} + \frac{1}{2} P - \frac{1}{4} P^2)$

Wir stellen fest, daß die inkohärente Streuung bei vollständiger paralleler Orientierung der Kern- und Neutronenspins verschwindet. Das ist jedoch bei antiparalleler Spinorientierung nicht der Fall. Das Verhältnis der kohärenten Streuung S bei paralleler und antiparalleler Spinorientierung ist

$$\frac{S(\uparrow\uparrow)}{S(\uparrow\downarrow)} = \frac{b^2 + 2bEIP + E^2 I^2 P^2}{b^2 - 2bEIP + E^2 I^2 P^2}$$

Bei nicht zu hoher Polarisation gilt näherungsweise

$$\frac{S(\uparrow\uparrow)}{S(\uparrow\downarrow)} = \frac{b^2 + 2bEIP}{b^2 - 2bEIP} \approx 1 + \frac{EIP}{4b} \quad (P \ll 1)$$

Insbesondere gilt für das Proton mit dem Spin $1/2$

$$\frac{S(\uparrow\uparrow)}{S(\uparrow\downarrow)} = 1 + 2 \frac{E}{b} P \quad (P \ll 1)$$

Für die dipolare Wechselwirkung lassen sich analoge Gleichungen aufstellen. Bei kollinear Spinanordnung werden bei kleinen Impulsüberträgen Q die

magnetischen Streubeiträge nur in der zur Polarisationsrichtung senkrechten Ebene in voller Höhe beobachtet. Eine derartige Abhängigkeit liegt bei der spinabhängigen starken Wechselwirkung zwischen Kern und Neutron nicht vor. Das Verhältnis der kohärenten Streuung bei paralleler und antiparalleler Orientierung der Neutronenspins zur Feldrichtung im Target ist dann

$$\frac{S(\uparrow\uparrow)}{S(\uparrow\downarrow)} = 1 + \frac{A M + B I P}{4 b} \quad (P \ll 1) \quad (M \ll 1)$$

Aus der Verteilung dieses Intensitätsverhältnisses in der Detektorebene läßt sich der Anteil der dipolaren Wechselwirkung von der spinabhängigen Kernstreuung trennen.

Für ein freies Elektron (F-zentrum) ist $A = 0,27 \cdot 10^{-12}$ cm. Bei paramagnetischen Ionen werden höhere Werte erreicht, - z.B. $A = 1,35 \cdot 10^{-12}$ cm für Fe^{3+} und Mn^{2+} , $A = 2,4 \cdot 10^{-12}$ cm für Tb^{3+} .

Die Spinabhängigkeit der Streulänge des Protons soll für Anwendungen der Neutronenkleinwinkelstreuung in den Lebens- und Materialwissenschaften nutzbar gemacht werden. Sie erweitert qualitativ und quantitativ die bekannten Möglichkeiten der Kontrastvariation durch isotonen Ersatz von ^1H durch ^2H .

Wenn das Maß des isotonen Austauschs von H durch D durch X (X von 0 bis 1) beschrieben wird, dann ist die Variation der kohärenten Streulänge am Orte eines Wasserstoffatoms

$$b_{\text{koh.}} = b_{\text{H}} + (b_{\text{D}} - b_{\text{H}}) X \quad (1) \\ = -0,374 + 1,034 X$$

b in Einheiten von 10^{-12} cm.

Bei Einstrahlung mit vollständig polarisierten Neutronen hängt die kohärente Streulänge der Protonen von deren Polarisationsgrad P ab. P nimmt den Wert +1 an, wenn alle Protonenspins parallel zu den Neutronenspins orientiert sind. Mit abnehmender Polarisation der Kerne nähert sich P dem Wert 0. Wenn wir auf die Spinanalyse der gestreuten Neutronen verzichten, dann hängt die kohärente Streulänge des Protons in folgender Weise von der Protonenpolarisation ab

$$b_{\text{koh.}} = -0,374 + 1,444 P \quad (\vec{n} \text{ parallel zu } \vec{P}) \\ b_{\text{koh.}} = -0,374 - 1,444 P \quad (\vec{n} \text{ antiparallel zu } \vec{P})$$

Die Spinabhängige Variation der kohärenten Streulänge des Protons übertrifft mit $2,88 \cdot 10^{-12}$ cm die Möglichkeiten des isotonen Ersatzes um das 2,8-fache. Der hiermit verbundene Gewinn an kohärenter Streuintensität beträgt das $(2,8)^2 = 8,3$ fache, also fast eine Größenordnung.

Die Variation der kohärenten Streuung geht einher mit einer teilweise gegenläufigen Änderung der inkohärenten Neutronenstreuung der Protonen:

$$G_{\text{inkohärent}} = 80 (1 - 2 P/3 - P^2/3) \quad (\vec{n} \text{ parallel zu } \vec{P}) \\ G_{\text{inkohärent}} = 80 (1 + 2 P/3 - P^2/3) \quad (\vec{n} \text{ antiparallel zu } \vec{P})$$

G in barn = 10^{-24} cm²

Bei paralleler Spinkonfiguration und $P = 1$ verschwindet die inkohärente Streuung, und sie erreicht ihren Höchstwert bei antiparalleler Orientierung der Kernspins zu den Neutronenspins. Meistens wird man die Konzentration der spinabhängigen Neutronenstreuer so gering halten können, daß polarisationsbedingte Trends der inkohärenten Streuung kaum noch gegenüber der kohärenten Streuung in Erscheinung treten.

Die Spinabhängigkeit der Neutronenkleinwinkelstreuung wollen wir am Beispiel der Strukturbestimmung des E.coli Ribosoms verdeutlichen. Die Darstellung wird

so allgemein gehalten, daß eine leichte Übertragung der Schlußfolgerungen auf ähnliche Anwendungen in der Molekularbiologie aber auch in der Polymer- und Materialwissenschaften möglich ist.

DIE STRUKTUR- UND LAGEBESTIMMUNG EINZELNER RIBOSOMALER PROTEINE IN SITU. - Ein Beispiel zukünftiger Anwendungen der spinabhängigen Neutronenkleinwinkelstreuung.

53 verschiedene Proteine - 32 der großen Untereinheit und 21 der kleinen Untereinheit - verstrickt (?) in einem Knäuel von 3 Ribonukleinsäuren mit mehreren tausend Nukleotiden, das sind die Bestandteile des E.coli-Ribosoms, der Ort der Proteinsynthesen nach vorgegebenem Muster in jeder lebenden Zelle. Zur Erforschung dieser funktionsbedingt unsymmetrischen Struktur wird seit der gelungenen in vitro Rekombination das ganze Arsenal der Methoden molekularer Strukturforforschung eingesetzt, vor allem die Elektronenmikroskopie. Welchen Stellenwert die Neutronenstreuung in diesem Wettbewerb einnimmt, geht schon daraus hervor, daß nur sie letztlich über die Richtigkeit einer auf anderem Wege gefundenen Aussage zur Proteinarchitektur entscheiden kann und entscheidet (Hoppe, 1972; Engelman, Moore und Schoenborn, 1975; May, Stuhmann und Nierhaus, 1984).

Die Untersuchung einzelner ribosomaler Proteine in situ stellt nicht nur hohe präparative Anforderungen an den Zellbiologen und Biochemiker, sondern sie beansprucht auch einen erheblichen Anteil der insgesamt für biologische Strukturuntersuchungen vorgesehenen Strahlzeit am Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble. Während die Untersuchung der kleinen ribosomalen Untereinheit durch Moore, Engelman et al. (Yale und BNL) nach zehnjähriger Arbeit bereits zur Bestimmung von etwa 2/3 aller Lagekoordinaten der Proteinschwerpunkte geführt hat, gestalten sich die Arbeiten an der interessanteren, großen ribosomalen Untereinheit sehr viel schwieriger. In drei Jahren haben K. Nierhaus und Mitarbeiter über 20 Proteinabstände bestimmt und die Form von 12 Proteinen vermessen. Die ersten Koordinatenangaben ribosomaler Proteine in der großen Untereinheit sind Ende 1984 zu erwarten. Trotz der sehr gründlichen Optimierung aller Schritte der Gewinnung und Vermessung der proteinspezifisch markierten Teilchen, wird nach diesem Verfahren eine vollständige Lokalisierung aller Proteine der großen ribosomalen Untereinheit erst in 10 bis 15 Jahren abgeschlossen sein.

Mit der Kontrolle der Spin-Spin-Wechselwirkung gewinnt das obige Verfahren nach geringfügigen Änderungen in der Probenherstellung eine neue Dimension, denn die Auswirkung auf das Streubild und dessen Abhängigkeit vom Polarisationsgrad der Protonen und Neutronen sind in doppelter Weise beeindruckend:

1. aufgrund der größeren Kontraständerung erhalten wir ein schärferes Bild des jeweiligen markierten ribosomalen Proteins, und
2. die nun in das Spiel gebrachten Gesetze der Kontrastvariation erlauben eine eindeutige Unterscheidung zwischen der Streuung der markierten Struktur und derjenigen Streuung, die auf die Faltung des markierten Proteins mit der Gesamtstruktur zurückgeht.

Der für diesen Gewinn zu zahlende Preis liegt in dem technischen Aufwand für die Polarisation der Neutronen des Primärstrahls und der Protonen der Probe.

Kontrastvariation durch Polarisation.

Wir unterscheiden in ihrer Streulänge veränderliche Atome, die eine Struktur $v(\vec{r})$ bilden, von den in ihrer Streulänge unveränderlichen Atomen von $u(\vec{r})$

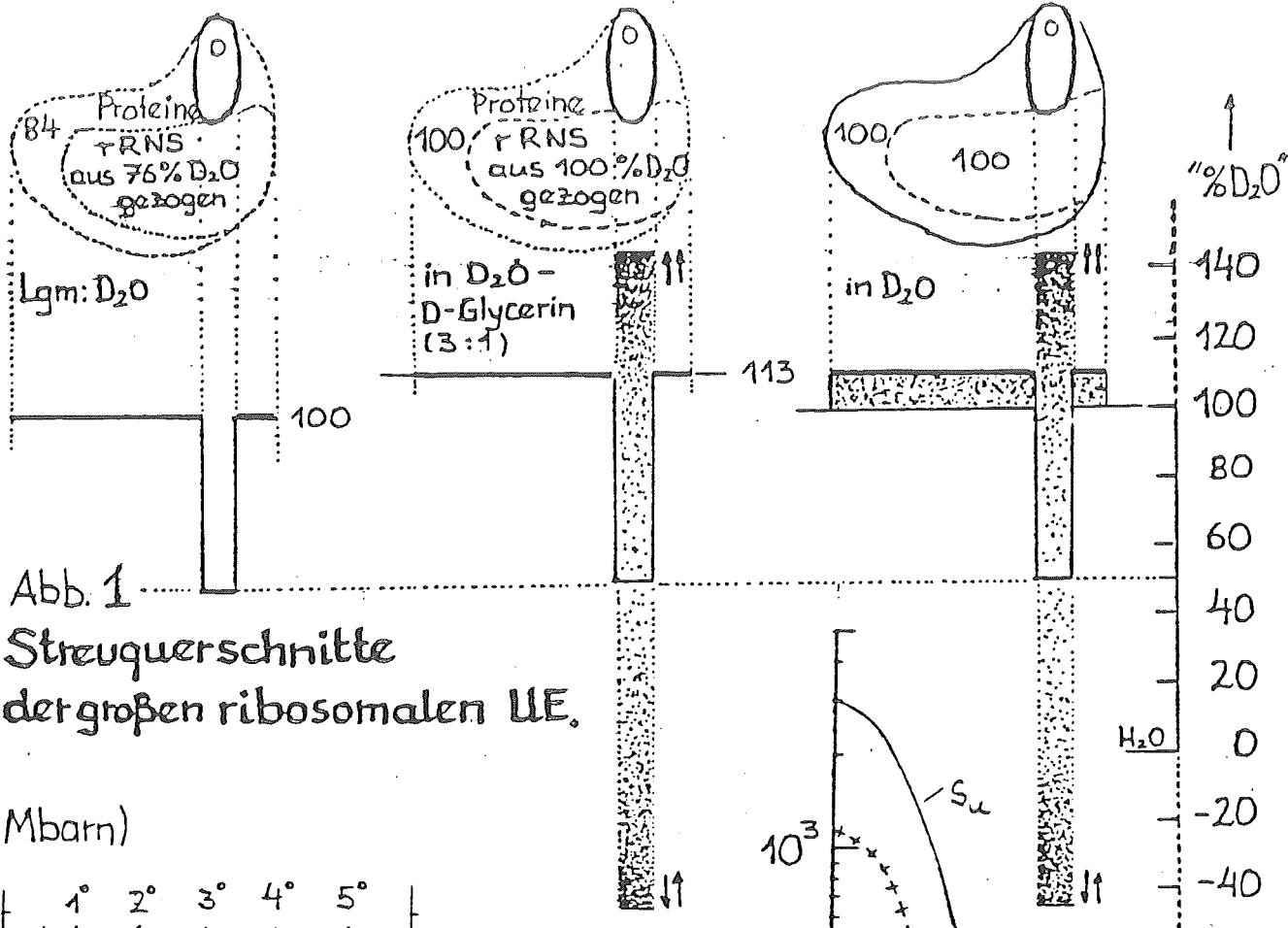
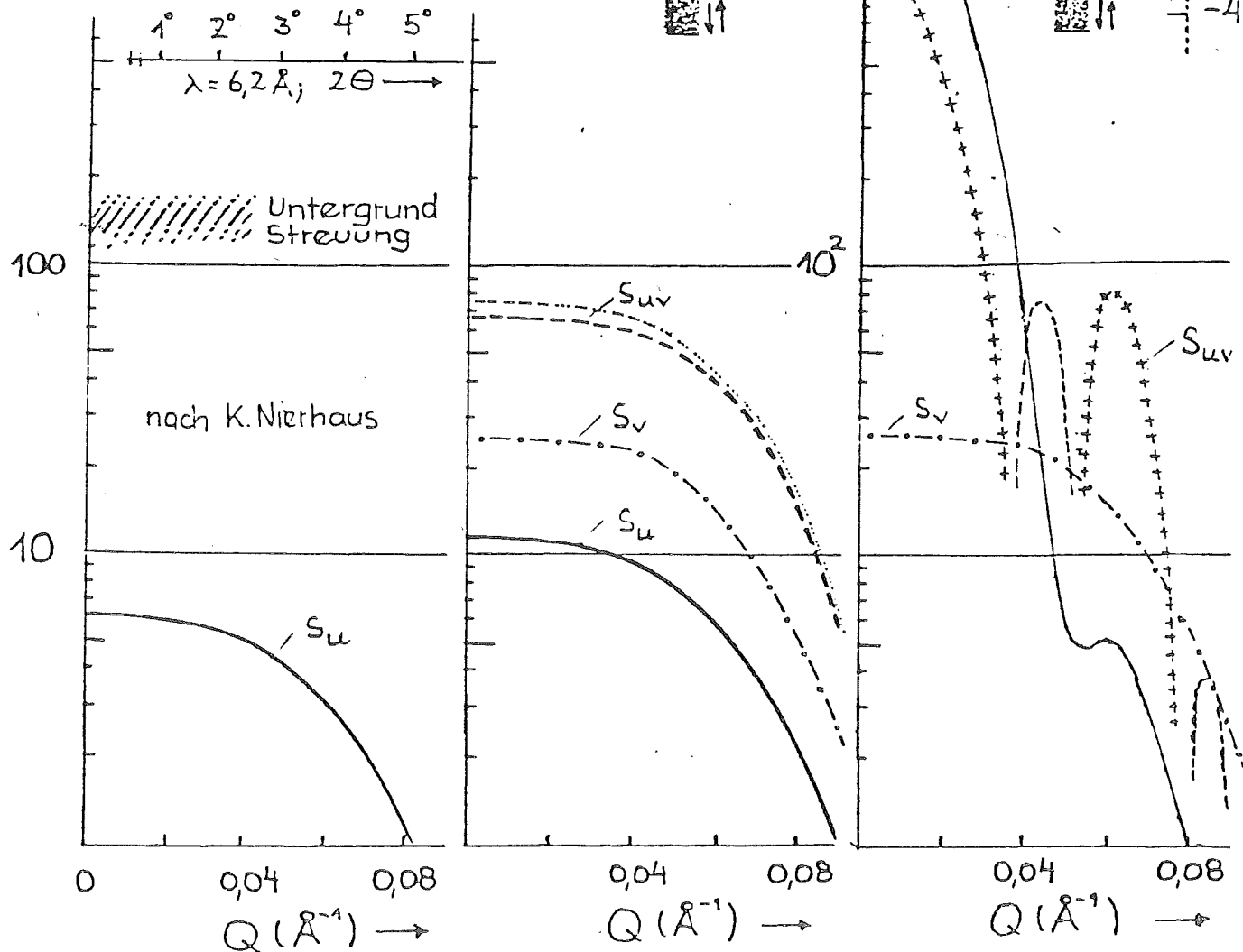


Abb. 1

Streuquerschnitte der großen ribosomalen UE.

σ (Mbarn)



$$Q(\vec{r}) = u(\vec{r}) + P \cdot v(\vec{r})$$

\vec{r} ist ein Vektor im Ortsraum.

Die Streuintensitätsverteilung S hängt dann bei Einstrahlung mit vollständig polarisierten Neutronen in folgender Weise von dem Polarisationsgrad P der Protonenspins ab

$$S(Q) = S_U(Q) + P S_{UV}(Q) + P^2 S_V(Q)$$

Q ist der Vektor des Impulsübertrags. $Q = |\vec{Q}| = 4\pi / \lambda \sin \theta$.

Die Strukturbestimmung einzelner ribosomaler Proteine in situ geht von dem P^2 proportionalen $S_V(Q)$ aus. Diese Grundstreuungsfunktion ist von den anderen Grundstreuungsfunktionen der Kontrastvariation $S_U(Q)$ und $S_{UV}(Q)$ durch die unterschiedliche P -Abhängigkeit leicht zu unterscheiden.

Der kurze Weg zu $S_V(Q)$ besteht natürlich darin, daß man die Streubeiträge zu den anderen, unerwünschten Grundstreuungsfunktionen auslöscht. Genau dieses leistet das Verfahren von K. Nierhaus: die Streulängendichten der beiden Komponenten der großen ribosomalen Untereinheit, rRNS und TP (=total protein), werden durch unterschiedliche Deuterierung (Aufzucht der E.coli Bakterien in 76% bzw 84% D_2O) an die des schweren Wassers angepaßt bis auf eines oder zwei der 34 ribosomalen Proteine. Diese markierten Proteine haben wegen ihres hohen 1H - Anteils eine gegenüber D_2O deutlich geringere Streulängendichte (Abb.1, linke Spalte), nämlich die von 50% D_2O in H_2O .

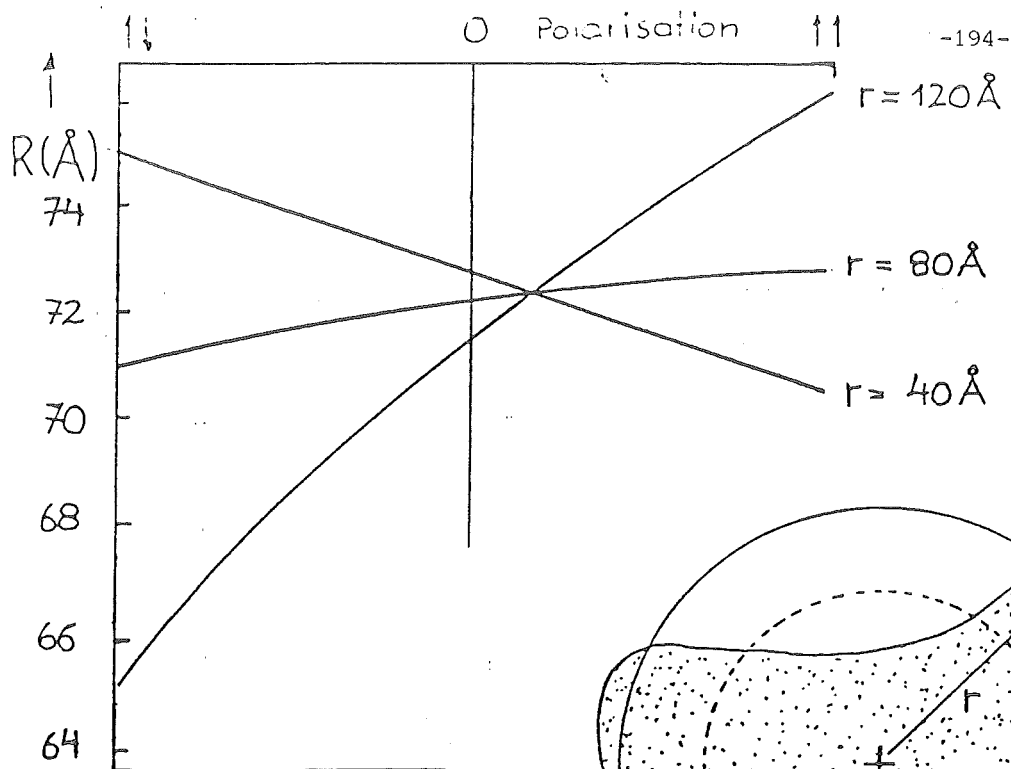
Einen noch höheren Kontrast eines markierten Proteins im Ribosom erreicht man durch vollständige Deuterierung des Ribosoms (mittlere Spalte in Abb.1). Es ist ein glücklicher Zufall, daß dann die Streulängendichten der rRNS und des TP einander gleichen und sich somit der eines Lösungsmittels (z.B. $D_2O - C_3D_8O_3$ im Verhältnis 3:1) anpassen lassen. Der Kontrast des Proteins ist dann gegenüber dem vorangehenden Fall um das 1,26-fache erhöht.

Noch wichtiger ist jedoch der Tatsache, daß dieses Präparat ideale Voraussetzungen für die Nutzung der Spinabhängigkeit der Neutronenstreuung bietet. Die in ihrer Streulänge nach Gl.2 veränderlichen Protonen sind nur noch in einem (oder zwei) ausgewählten Protein(en) enthalten. Nur von diesen etwa 1000 Wasserstoffatome umfassenden Bereichen mit etwa 40 Å Durchmesser kann die Spinabhängigkeit der Streuamplitude ihren Ausgang nehmen. Da $u(\vec{r})$ und $v(\vec{r})$ identisch sind, sind auch alle Grundstreuungsfunktionen einander gleich. Die bei antiparalleler Orientierung von Neutronen- und Protonenspin gemessene Streuung übertrifft die nach dem Nierhausverfahren erreichbare Intensität um das um das zehnfache (..... in Abb.1, Mitte). Der Gewinn an statistischer Genauigkeit in der Differenzmessung ist wegen der nicht zu vernachlässigenden inkohärenten Untergrundstreuung der deuterierten Matrix (links in Abb.1) nahezu ebenso hoch. Diese Technik ist bietet zwei Vorteile:

- der höhere Kontrast liefert ein schärferes Bild eines markierten ribosomalen Proteins in situ, und
- die kontrollierbare Abwesenheit störender Amplituden der ribosomalen Gesamtstruktur durch Vergleich der Grundstreuungsfunktionen erlaubt eine direkte Abstandsbestimmung zwischen zwei markierten Proteinen. Dieses ist eine neue Grundlage für die von W. Hoppe vorgeschlagenen Triangulationsmethode (Lagekoordinaten der Proteine aus Abstandsmessungen).

Die Änderung der gesamten inkohärenten Streuung durch die Polarisation der Protonen ist mit 1000×80 barn pro ribosomale Untereinheit etwa 100 mal kleiner als die Variation der kohärenten Vorwärtsstreuung. Dieses liegt an dem geringen Volumenanteil von etwa 0.001 der protonenreichen Domänen.

Wenn das deuterierte Ribosom in schwerem Wasser gelöst wird, dann hat das



Bestimmung des Abstands eines ribosomalen Proteins P vom Mittelpunkt M der großen ribosomalen Untereinheit.

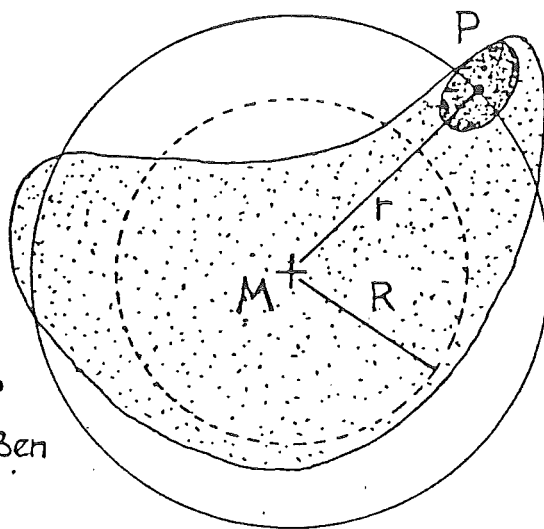
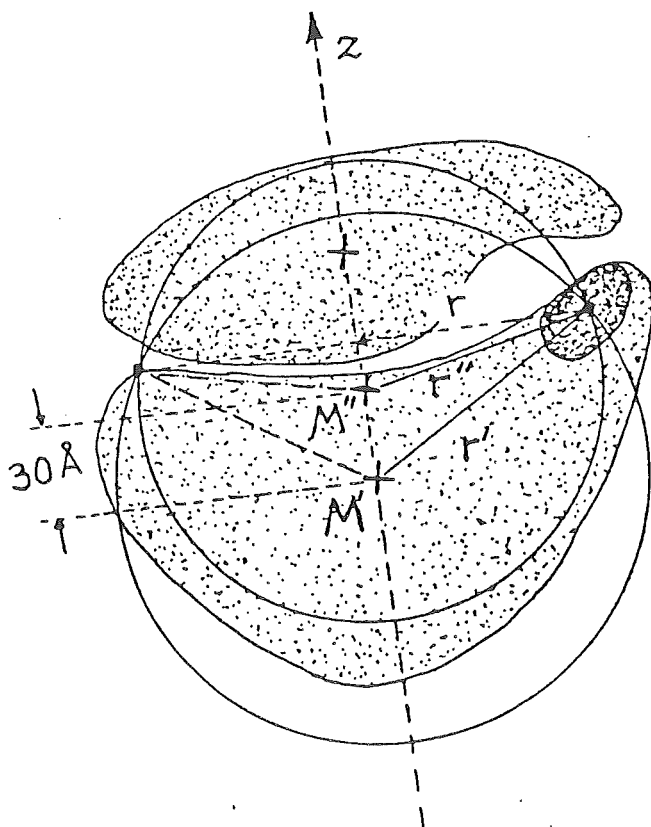


Abb. 2



Die kleine ribosomale Untereinheit als "Hilfsteilchen" zur weiteren Festlegung des ribosomalen Proteins P.

P liegt auf der Schnittlinie zweier Kugelflächen, einem Kreis mit dem Radius r in der zu $\overline{M'M''}$ senkrechten Ebene.

Nur der Azimuth von P ist noch frei.

Gesamt-molekül einen positiven Kontrast gegenüber dem Lösungsmittel. Die Streulängendichteverteilungen $u(\vec{r})$ und $v(\vec{r})$ sind in ihrer räumlichen Ausdehnung sehr verschieden. Entsprechend unterschiedlich sind die Grundstreu-funktionen. $S_u(0)$ der spinunabhängigen Streulängendichteverteilung ist dann etwa 100 mal höher als die rein spinabhängige Streuung $S_v(0)$ des markierten Proteins. Der Mischterm $S_{uv}(Q)$ erreicht bei $Q = 0$ etwa 16% von der spinunabhängigen kohärenten Streuung. Die Differenz der Messung bei paralleler und anti-paralleler Orientierung von Neutronenspin und Protonenspin ergibt $2 S_{uv}(Q)$. In der Vorwärtsrichtung bedeutet dies ein "flipping - Verhältnis" von 32%!

Die leicht meßbare Streufunktion $S_{uv}(Q)$ geht zurück auf die Faltung von $u(\vec{r})$ mit $v(\vec{r})$. In ihrem Kleinwinkelbereich^{uv} beeinflußt sie den Streumassenradius R . Wie Abb.2 zeigt, läßt sich aus der Polarisationsabhängigkeit von R der Abstand des markierten Proteins vom Schwerpunkt der großen ribosomalen Untereinheit mit großer Genauigkeit bestimmen. Hierdurch läßt sich die nach der Triangulationsmethode bestimmte räumliche Verteilung der Proteine auf den Schwerpunkt des Gesamt-moleküls (rRNS+TP) zentrieren.

Wenn die große ribosomale Untereinheit um die zugehörige kleine Untereinheit ergänzt wird, gewinnen wir ein neues Bezugssystem für die Abstände der Proteine. Der Schwerpunkt des vollständigen Ribosoms ist in bezug auf den ursprünglichen Mittelpunkt um etwa 30 Å in Richtung auf den Schwerpunkt der kleinen ribosomalen Untereinheit verschoben. Mit der Messung des Abstandes des markierten Proteins vom neuen Mittelpunkt wird eine weitere Ortskoordinate gewonnen. Legen wir die z-Achse in die Verbindungslinie der Schwerpunkte der beiden ribosomalen Untereinheiten, dann lassen sich über die genannten zwei Abstandsmessungen z und r für jedes Protein festlegen, während der Azimutwinkel noch frei ist (Abb.2). Durch diese Methode werden die nach der Triangulationsmethode gewonnenen Lagekoordinaten der Proteine nicht nur auf den Schwerpunkt des Ribosoms zentriert sondern auch auf eine gemeinsame z-Achse ausgerichtet.

Bisher werden die Beziehungen zwischen dem Koordinatensystem der räumlichen Verteilung der ribosomalen Proteine und dem Koordinatensystem der Gestalt einer ribosomalen Untereinheit über Anhaltspunkte aus der Immun-Elektronenmikroskopie erraten. Aus dem Flipping-Verhältnis der spinabhängigen Kleinwinkelstreuung läßt sich diese Unklarheit weitgehend beseitigen. - Diese Möglichkeit ist auch deshalb von Bedeutung weil die Festlegung der Proteinkoordinaten bezüglich der Ribosoms auch den Vergleich mit den Daten der Kontrastvariation, aus der die rRNS-Struktur hervorgeht, gestattet. Hiermit ist auch der Anschluß an die geplanten Messungen der resonanten Röntgenstreuung des Phosphors der rRNS möglich.

Wie Abb.1 zeigt, ist der Verlauf von $S_{uv}(Q)$ verhältnismäßig reich an weiteren Details. Insbesondere kann diese Grundstreu-funktion positive (+++++) und negative (-----) Werte annehmen, was im Lichte der Multipolentwicklung der Streufunktionen zu einer präziseren Lokalisierung eines Proteins im Ribosom ausgenutzt werden kann. Die zu erwartende hohe Genauigkeit in den gemessenen Grundstreu-funktionen läßt neuere direkte Auswerteverfahren, die auf einer Trennung der Symmetrieelemente der Struktur beruhen, lohnend erscheinen.

Polarisation des Targets

Es gibt zwei Tieftemperaturmethoden zur Orientierung von Atomkernen, eine statische und eine dynamische. Bei der statischen Methode werden Kerne mit von null verschiedenem Spin in einem Magnetfeld ausgerichtet. Um Protonen zu 50% zu polarisieren, ist z.B. bei $B = 10$ Tesla die sehr niedrige Temperatur von $T = 0,02$ K erforderlich. Die dynamische Methode beruht darauf, daß die permanenten magnetischen Momente der Elektronen etwa 1000 mal größer als die Kernmomente sind. Die Elektronen sind daher bei relativ hoher Temperatur ($T \approx 1$ K) und relativ geringer Flußdichte ($B = 2$ Tesla) fast vollständig polarisiert. Deshalb wird nach Abragam und Jeffries eine Mikrowellen-Pumptechnik auf ein Festkörpertarget angewendet, um die Polarisation von den Elektronen auf die

Kerne zu übertragen, die man zu polarisieren wünscht. Das Material wird mit etwa 10^{19} bis 10^{20} freien Elektronen pro cm^3 dotiert. Die Mikrowellenfrequenz wird so gewählt, daß die Spinumkehr bei einem Elektron und einem Proton gleichzeitig erfolgen. Wegen der starken Bindung an das Gitter wird das Elektron unter den gegebenen äußeren Bedingungen rasch in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren, während das Proton sehr viel langsamer relaxiert. Ein Elektron kann Tausende von Protonen polarisieren, da die Protonen ihre Spinzustände austauschen können.

Der allgemeine Fall der dynamischen Polarisation, der vor allem bei organischen Verbindungen auftritt und somit wohl auch bei der Polarisation der Protonen in ribosomalen Proteinen zu erwarten ist, verläuft nach komplizierteren Regeln. Die experimentelle Technik ist die gleiche. Der Unterschied liegt darin, daß dann Elektronenspinpaare Energien bis zur nuklearen Zeeman Energie austauschen können. Das hat zur Folge, daß das Elektronenspinsystem (auch Spin-Spin-Wechselwirkungsreservoir genannt, wegen des Zusammenspiels von zwei Elektronen) sehr stark an die Kerne koppelt. Es ist möglich, dieses Reservoir mit Mikrowellen, deren Frequenz am Wendepunkt einer Elektronspinresonanzkurve liegt, zu kühlen. Dann werden die Kerne wegen ihrer Kopplung an das Spin-Spin-Reservoir ebenfalls gekühlt (Abragam und Goldman). Dieses ist schematisch in Abb. 3 dargestellt:

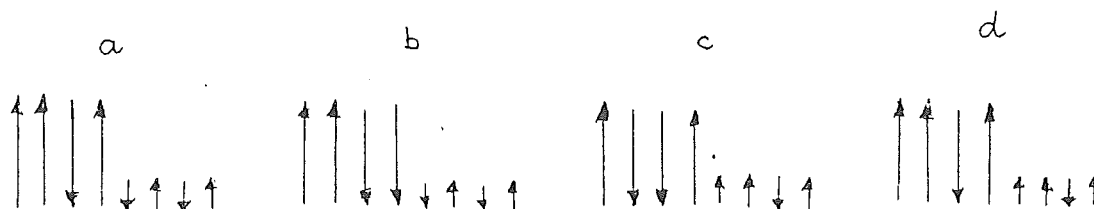


Abb.3. Schematisches Bild der dynamischen Polarisation. Elektronenspinumkehr durch Mikrowellenabsorption (a \rightarrow b). Energieaustausch des Elektronen-Spin-Spin Reservoirs mit den Kernen (b \rightarrow c); hierbei ist die Elektronenpolarisation unverändert; die Kernpolarisation dagegen nimmt zu. - Elektronenrelaxation (c \rightarrow d). nach Heeringa (KfK 3062, Nov.1980).

Um hohe Polarisationsgrade bei organischen Targets zu erreichen, ist es erforderlich bei Temperaturen unterhalb von 1 K zu arbeiten. Die Absenkung der Temperatur von 1 K auf 0,5 K führt zu einer mindestens zwanzigfachen Verminderung der Mikrowellenleistung bei gleicher Polarisierung. Die Auffindung geeigneter paramagnetischer Zentren ist ein weiteres Problem, da deren Wirksamkeit nicht sicher vorhersagbar ist. Beliebte sind Cr^{V} -Komplexe die in tertiären Hydroxykarbonsäuren (z.B. 2-Ethyl-2-hydroxy-buttersäure) recht stabil sind. Die Bestrahlung mit MeV - Elektronen ist ein weiteres, bequemes Verfahren zur Einführung paramagnetischer Zentren.

Durch Dampfdruckerniedrigung über flüssigem ^4He sind Temperaturen bis etwa 1K bequem zugänglich. Zur Erzielung tieferer Temperaturen muß man andere Verfahren anwenden.

- Verdampfen von flüssigem ^3He (bis 0,3 K)

- ^3He - ^4He - Entmischung (bis 0,003 K)

Der ^3He Kryostat kann bis hinab zu 0,5 K noch größere Wärmemengen abführen. Unterhalb dieser Temperatur ist ein Mischkryostat vorteilhafter, denn der Wärmekontakt und Kühlmittel ist besser und die Polarisation läßt sich bei Temperaturen unter 100 mK einfrieren und über mehrere Tage erhalten (Abb 4).

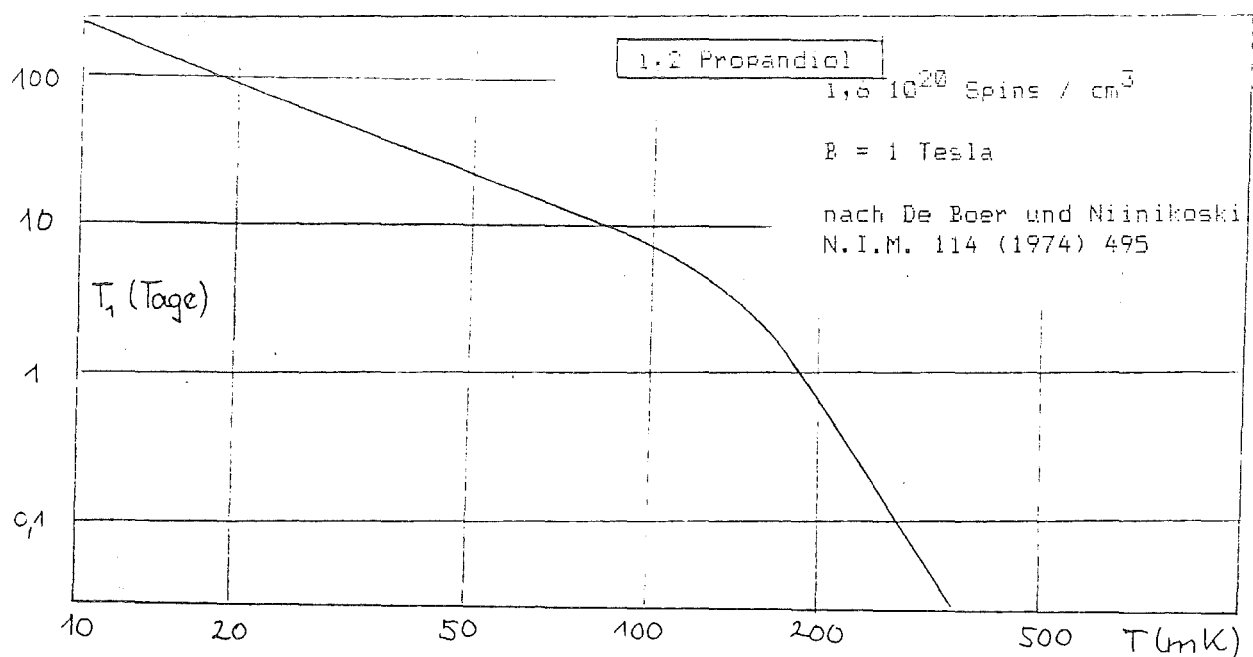


Abb.4. Protonenspin- Relaxationszeit als Funktion der Temperatur.

Ein im CEN Saclay in Betrieb befindliche Polarisationsvorrichtung benutzt ein vertikales Magnetfeld von 6,5 Tesla von zwei supraleitenden Magneten in Helmholtz-Anordnung mit einem horizontalen Spalt der den Austritt der gestreuten Neutronen ermöglicht. Die plättchenförmige Probe mit den Abmessungen von $5 \times 4,5 \times 0,5$ mm ist senkrecht aufgestellt. Der Raum für den Durchfluß des Kühlmittels (6% ³He in ⁴He) ist auf 0,5 mm auf beiden Seiten der Probe beschränkt, - ein Kompromiß zwischen Kühlleistung und Neutronenabsorption durch die ³He-Kerne. Die Probentemperatur während der dynamischen Polarisation beträgt etwa 0,2 K. Sie fällt auf etwa 35 - 50 mK nach Abschalten des Mikrowellensenders. Der Hohlleiter für die Mikrowelleneinstrahlung bei 185 GHz und die NMR-Spule(n) für die Entmagnetisierung der Kerne bei einer Frequenz von 277 MHz sind im ⁴He-Bad außerhalb des Mischkryostaten (Goldman, 1979)

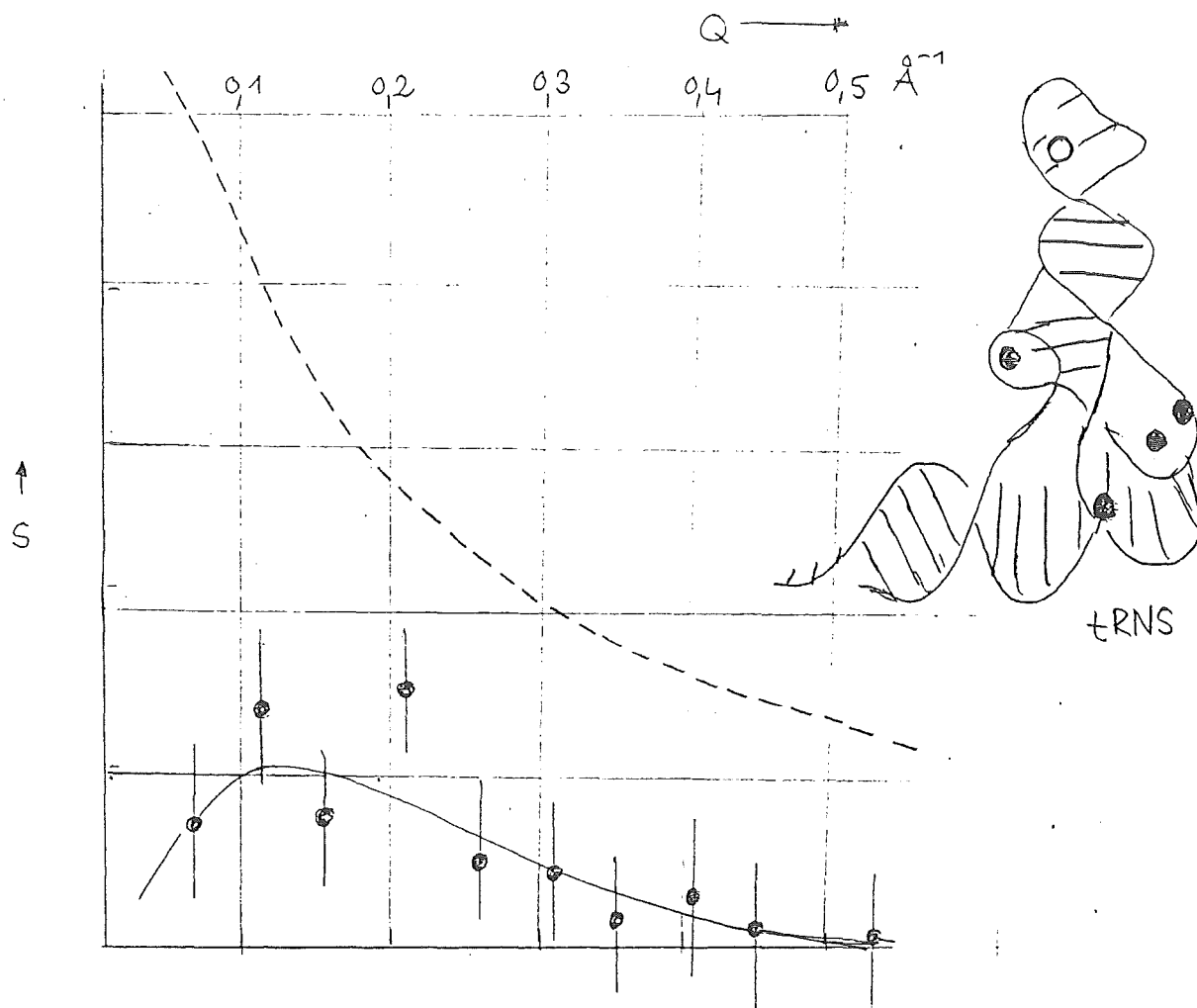
Die Beschränkung des vertikalen Streuwinkels ist für die Anwendungen der Kleinwinkelstreuung weniger problematisch als für kristallographische Studien. Wie Abb.1 in der linken Spalte zeigt, sollte aber der vertikale Streuwinkel von wenigstens 12° erreicht werden können. Der horizontale Streuwinkelbereich ist in jedem Falle ausreichend. Ein entsprechender Entwurf ist in Vorbereitung.

MAGNETISCHE KLEINWINKELSTREUUNG trNS-GEBUNDENER TERBIUMIONEN.

(P.Convert, B.Gillon, R.Rigler, O.Schärpf, J.Schweizer, H.Stuhrmann, F.Tasset)

Die molekulare Struktur der Transfer-Ribonukleinsäuren ist in den Grundzügen bekannt und in einigen Fällen liegen genaue Strukturdaten aus kristallographischen Untersuchungen vor. Ebenso kennt man einige Bindungsstellen auf der Oberfläche des trNS-Moleküls, die von Ionen der Gruppe der Seltenen Erden mit besonders hoher Affinität besetzt werden. Wir haben dieses System gewählt um die spinabhängige Neutronenkleinwinkelstreuung an einem Makromolekül nachzuweisen. Die Anforderungen für eine über 90%ige Polarisation der magnetischen Momente der Elektronen des Terbiumions sind in einem äußeren Magnetfeld von 1,5 Tesla bei 1,5 K leicht erfüllbar. Ein entsprechendes Experiment wurde am Gerät D1B des ILL im März 1984 durchgeführt. Hierbei wurde $S_{UV}(Q)$ über das "Flipping-Verhältnis" bestimmt. Die Qualität der Daten ist durch eine hohe Untergrundstreuung beeinträchtigt. Aus der Anwesenheit der magnetischen Kleinwinkelstreuung folgt jedoch, daß eine Abstandskorrelation zwischen den Terbiumionen und dem Schwerpunkt des

tRNS-Moleküls vorliegt. Dieses Experiment wird noch einmal unter verbesserten Meß-
bedingungen wiederholt werden, um die Abstände der Terbiumpionen vom Mittelpunkt
des tRNS-Moleküls genauer zu bestimmen.



Magnetische Kleinwinkelstreuung tRNS-gebundener Terbiumpionen. Vier Tb^{3+} Ionen pro
tRNS-Molekül (bulk tRNA). Die tRNS Konzentration betrug 2,5%, in D_2O .

————— $I(Q) - I(Q)$ (Messung bei entgegengesetzten Spineinstellungen
polarisierten Neutronenstrahls) entspricht $2 S_{uv}(Q)$
----- spinunabh ngige Neutronenkleinwinkelstreuung $S_u(Q)$

Literatur:

A. Abragam und M. Goldman, "Nuclear Magnetism, Order and Disorder" Clarendon Press
Oxford, 1982

A. Abragam, G.L. Bacchella, J. Coustham, H. Glättli, M. Fourmond, A. Malinowski, P.
Meriel, M. Pinot, P. Roubeau, Journal de Physique 43, C7, 373-381, (1982)

Experimente mit polarisierten Kernen bei
sehr tiefen Temperaturen

M. Steiner
Hahn-Meitner-Institut
für Kernforschung
Glienicker Str. 100
D-1000 Berlin 39

In den vergangenen Jahren wurden große Fortschritte bei der Anwendung von polarisierten Neutronen und $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischerkryostaten gemacht. Eine Verbindung der neuesten Entwicklungen in diesen Gebieten eröffnet ein neues Gebiet für die Neutronenstreuung: Kernmagnetismus und die damit zusammenhängenden Probleme werden zugänglich durch den bis jetzt nur selten genutzten spinabhängigen Anteil des nuklearen Streuquerschnitts ($b^+ - b^-$). Wenn genügend große H/T -Werte erreicht werden, läßt sich eine statische Kernpolarisation, $\langle I_{\text{nuc}} \rangle \neq 0$, erzeugen, die über ($b^+ - b^-$) mit Neutronen nachgewiesen werden kann. Einige der naheliegenden Anwendungen dieser Möglichkeiten für Neutronen sind:

- 1) Ist $\langle I_{\text{nuc}} \rangle$ für eine Komponente der Probe variabel, so ist dieser Streuer für die Neutronen in einem Beugungsexperiment markiert. Dadurch erhält man sonst nicht zugängliche strukturelle Informationen (Kontrastvariation in Biologie, Anfärben in Metallurgie).
- 2) Die für Streuexperimente wesentlichen Streulängen b^+ und b^- lassen sich bestimmen.
- 3) Untersuchungen zum Kernmagnetismus (neu für die Neutronenstreuung)
 - a) paramagnetischer Bereich:
Messung der Kernpolarisation ohne Einschränkung der äußeren Parameter. Daraus läßt sich die Kerntemperatur bestimmen und Aussagen zu Spin-Gitter Relaxionszeiten sind möglich. Die direkte Messung von $\langle I_{\text{nuc}} \rangle$ ist auch möglich während adiabatischer Entmagnetisierung, wodurch nicht adiabatische Prozesse direkt beobachtbar sind. Dies erlaubt das Ausmessen von Phasengrenzen bei spontaner Kernordnung.
 - b) Spontane Kernordnung:
Wie beim elektronischen Magnetismus läßt sich mit Neutronenbeu-

gung die Struktur der Kernordnung bestimmen.

Obwohl die Untersuchung von Kernpolarisation im statischen Magnetfeld mit Neutronenstreuung im Prinzip sehr einfach ist, gibt es bei der Durchführung von solchen Experimenten eine Menge von Problemen. Um diese Probleme klar zu beschreiben und Lösungen für sie zu erarbeiten, und um die verschiedenen Möglichkeiten der neuen Methode zu untersuchen, haben wir mit einer systematischen Untersuchung der Anwendung der Neutronenstreuung auf Kernmagnetismus begonnen, bei denen wir bis jetzt Temperaturen bis 600 μ K erreichen konnten. An Hand der verschiedenen Experimente werden Möglichkeiten und Schwierigkeiten der neuen Methode erläutert.

Die Einleitung wäre nicht vollständig, wenn nicht die wegweisenden Arbeiten von Abragam und Mitarbeitern [1] erwähnt würden, die zum ersten Mal die Möglichkeiten der Neutronenstreuung für den Kernmagnetismus aufgezeigt haben. Ihre dynamische Kühltechnik, der "Solid State Effekt", ist allerdings nicht allgemein anwendbar.

Wir haben zwei wesentlich verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt:

- I. Untersuchungen von hyperfeininduzierter antiferromagnetischer Kernpolarisation, I_{nuc} , mit unpolarisierten Neutronen in CoF_2 und DyPO_4 .
- II. Untersuchungen von hyperfeinverstärkter Kernpolarisation und adiabatischer Entmagnetisierung in HoVO_4 mit polarisierten Neutronen.

Bei den Experimenten vom Typ I erzeugt I_{nuc} Überstrukturreflexe vom gleichen Typ wie die das Hyperfeinfeld erzeugenden elektronischen Momente. Der Beitrag dieser Momente zur Streuung verschwindet aber, falls das Moment parallel zum Streuvektor ist. Da für die Kernstreuung keine solchen Auswahlregeln bestehen, bleibt unter diesen Bedingungen ein Überstrukturreflex mit der Intensität

$$J \sim (b^+ - b^-)^2 I_{\text{nuc}}^2$$

Durch Eichung dieser Intensität an einer Bragg-Intensität, die keinen Beitrag der Kernpolarisation enthält, läßt sich $(b^+ - b^-)^2 \cdot I_{\text{nuc}}^2$ in

absoluten Einheiten, barn, messen. Kennt man eine der beiden Größen, so kann man die andere bestimmen.

In CoF_2 ist $(b^+ - b^-)$ bekannt und man kann deshalb aus der Intensität des (001)-Reflexes I_{nuc}^2 und daraus die Kerntemperatur T_N bestimmen. Da die Ergebnisse der "Kurzzeitmessungen" an CoF_2 schon veröffentlicht sind [2], soll hier nur das Ergebnis einer Langzeitmessung kurz besprochen werden. Man benötigt etwa 10^3 h, um die Kerne auf die Temperatur des Probenhalters von ca. 9 mK zu kühlen. Die Beobachtung des Zeitverhaltens bei Strahlheizung zeigt allerdings, daß die Spin-Gitter Relaxionszeit nur etwa 10 - 14 h bei 12 mK ist. Offensichtlich rührt die lange Kühlzeit von 10^3 h von dem berühmten thermischen Flaschenhals her, der durch den Wärmeübergang Kristall - Probenhalter und durch die große abzuführende spezifische Wärme hervorgerufen wird.

In DyPO_4 ist das Hyperfeinfeld so stark, daß für $T \ll 100$ mK $I_{\text{nuc}} \sim 1$ angenommen werden kann. Deshalb läßt sich hier durch Messung der (002)-Intensität das unbekannte $(b^+ - b^-)$ für Dy bestimmen. Dies wurde an einem Einkristall mit natürlichem Dy-Isotopengemisch durchgeführt. Berücksichtigt man den Anteil der Isotope mit $I \neq 0$, so findet man

$$|b^+ - b^-|_{(161\text{Dy}, 103\text{Dy})} = 4.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

ein Wert, der nahe beim außergewöhnlich großen Wert von $(b^+ - b^-)$ des Protons liegt.

Als ein Testsystem für Experimente vom Typ II haben wir HoVO_4 ausgewählt, weil genaue Informationen über den Kernmagnetismus dieses System vorliegen [3]. Da die Kernpolarisation durch das hyperfein verstärkte äußere Feld erzeugt wird, müssen polarisierte Neutronen verwendet werden. Außerdem erwartet man Intensitätsänderungen der Bragg-Reflexe und keine Überstrukturreflexe wie bei Typ I-Experimenten. Bei den Überlegungen zur Änderung von Reflexintensitäten durch I_{nuc} müssen beide Kernsysteme, ^{165}Ho und ^{51}V , berücksichtigt werden. Da alle Parameter der Kernsysteme bekannt sind, kann die H- und T-Abhängigkeit der Braggintensitäten berechnet werden. Das Ergebnis für den (200)-Reflex ist in Fig. 1 dargestellt. Es ist offensichtlich,

daß der Beitrag beider Kernsysteme für die H- und T-Abhängigkeit von wesentlicher Bedeutung ist: das Auftreten des Minimums in $J(T)_H$ ist eine Folge der konkurrierenden Beiträge von ^{165}Ho und ^{51}V zur Streuung: $I(\text{Ho})$ bestimmt den "Hochtemperaturbereich" wegen Hyperfeinverstärkung und $I(\text{V})$ wird nur wichtig im "Tieftemperaturbereich". Da der Streubeitrag von Ho und V verschiedene Vorzeichen hat, entsteht so ein Minimum. Außerdem ist wichtig, daß $(b^+ - b^-)\text{V} \gg (b^+ - b^-)\text{Ho}$ und so auch eine geringe Kernpolarisation von ^{51}V ($\sim 1\%$) ausreicht, um meßbare Effekte zu erzeugen.

In Fig. 2 ist gemessenen Zeitabhängigkeit des 200-Reflexes normiert auf $J(200)$ für $T \rightarrow \infty$ dargestellt, für $H = 3 \text{ T}$. Das erwartete Minimum ist deutlich zu sehen. Deshalb entspricht die nach 50 h gemessene Intensität einer Kerntemperatur von $T_{\text{Nuc}} = 17 \text{ mK}$. Das beobachtete Minimum ist allerdings weniger ausgeprägt, als theoretisch erwartet. Dies könnte durch verschiedene Spin-Gitter Relaxionszeiten der beiden Kernsysteme verursacht sein. Diese Vermutung wird erhärtet durch die Ergebnisse in 2 T. Hier wird beim Abkühlen kein Minimum beobachtet: allerdings führt Heizen der Probe zur langsamer Erniedrigung der (200)-Intensität. Dies zeigt, daß das Kernsystem sich unterhalb des Minimums also auch bei $T_{\text{Nuc}} \sim 17 \text{ mK}$ befindet. Diese Ergebnisse zeigen, daß mit Neutronenstreuung eine Bestimmung der Kerntemperatur möglich ist, auch unter so komplizierten Bedingungen wie in HoVO_4 .

Mit dieser Methode kann die Kerntemperatur während der adiabatischen Entmagnetisierung durch eine kontinuierliche Messung der Bragg-Intensitäten verfolgt werden. Ein Ergebnis solcher Experimente an HoVO_4 ist in Fig. 3 gezeigt: es zeigt die Feldabhängigkeit von $J(200)$ bei kleinen Feldern nach Entmagnetisierung von 3 T. Etwas oberhalb von 1 kG entspricht die gemessene (200)-Intensität der gleichen Kernpolarisation wie bei 3 T ($T_{\text{nuc}} = 17 \text{ mK}$). Deshalb ist T_{nuc} bei 1 kG $17 \text{ mK} \cdot 1 \text{ kG} / 300 \text{ kG} = 0.57 \text{ mK}$. Wie man in Fig. 3 sieht, steigt die Intensität steil an für $H \ll 1 \text{ kG}$, was bedeutet, daß die paramagnetische Kernpolarisation von Ho verschwindet. Dies wird wahrscheinlich durch den Aufbau einer antiferromagnetischen Kernordnung im Ho-System hervorgerufen, wie von Bleany [3] vorhergesagt und durch Neutronenstreuung durch Suzuki und Mitarbeitern [4] nachgewiesen wurde. Nach Entmagne-

tisierung auf 100 G wurde eine Abnahme der (200)-Intensität mit der Zeit um einige Prozent beobachtet. Dies zeigt, daß das V-System auch bei 100 G noch polarisiert war und deshalb die Temperatur der V-Kerne etwa 100 μ K betragen haben muß.

Während der Experimente an HoVO_4 konnte Strahlheizung eindeutig nachgewiesen werden. Filtermessungen zeigten, daß die γ -Strahlung die Strahlheizung von einigen n-Watt verursacht.

Folgendes kann man als Schlußfolgerung aus den von uns bis jetzt durchgeführten Experimenten festhalten: Neutronenstreuung kann trotz der Probleme sehr wirksam zum Studium des Kernmagnetismus eingesetzt werden. Man kann nicht nur die spontane Kernordnung bestimmen, sondern auch oder sogar ganz besonders diese Methode zur Bestimmung der Kerntemperatur, für Untersuchung der Spin-Gitter Relaxation oder das Einsetzen von nicht adiabatischen Prozessen einsetzen. Allerdings läßt sich dies nur erreichen, wenn Tieftemperaturtechnik und polarisierte Neutronen kombiniert angewandt werden.

Die hier besprochenen Experimente sind die Grundlage für noch anspruchsvollere Experimente: die Untersuchung der spontanen Ordnung in PrNi_5 [5] bei $T \leq 400 \mu\text{K}$ in Zusammenarbeit mit dem IFF der KFA Jülich und der spontanen Ordnung in Cu bei $T \leq 35 \text{ nK}$ [6] in Zusammenarbeit mit Risø und dem Tieftemperaturlaboratorium der Techn. Universität von Helsinki.

Die vorgelegten Ergebnisse wären nicht so erreicht worden ohne die Mitarbeit von Herrn Dr. Kubota vom IFF der KFA Jülich, den Herren Ohlhoff, Rahn, Scheer, Siemensmeyer aus dem HMI und Herrn Prof. Schärpf vom ILL Grenoble. Die benutzten Einkristalle wurden von Frau Dr. B. Wanklyn, Clarendon Laboratory, Oxford, gezogen.

Literaturnachweise

- [1] Abragam, A., Goldman, M., "Nuclear Magnetism: Order and Disorder" (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- [2] Steiner, M. et al., J. Phys. C, 14 (1981) L 579.
- [3] Bleary, B., Proc. R. Soc. London, A 370 (1970) 313.
- [4] Suzuki, H. et al., Sol. State Communications 49 (1984).
- [5] Kubota, M. et al., Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1382.
- [6] Huiku, M.T. et al., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1516.

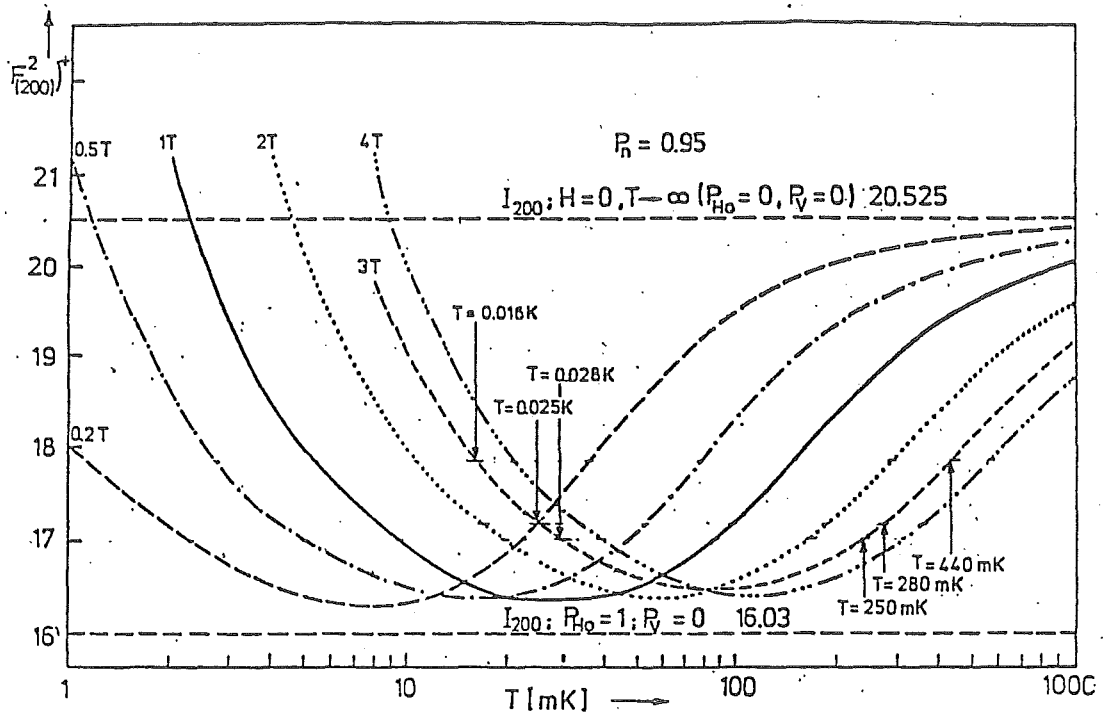


Fig. 1: T-Abhängigkeit des (200) Bragg-Reflexes in $HoVO_4$ für verschiedene äußere Felder

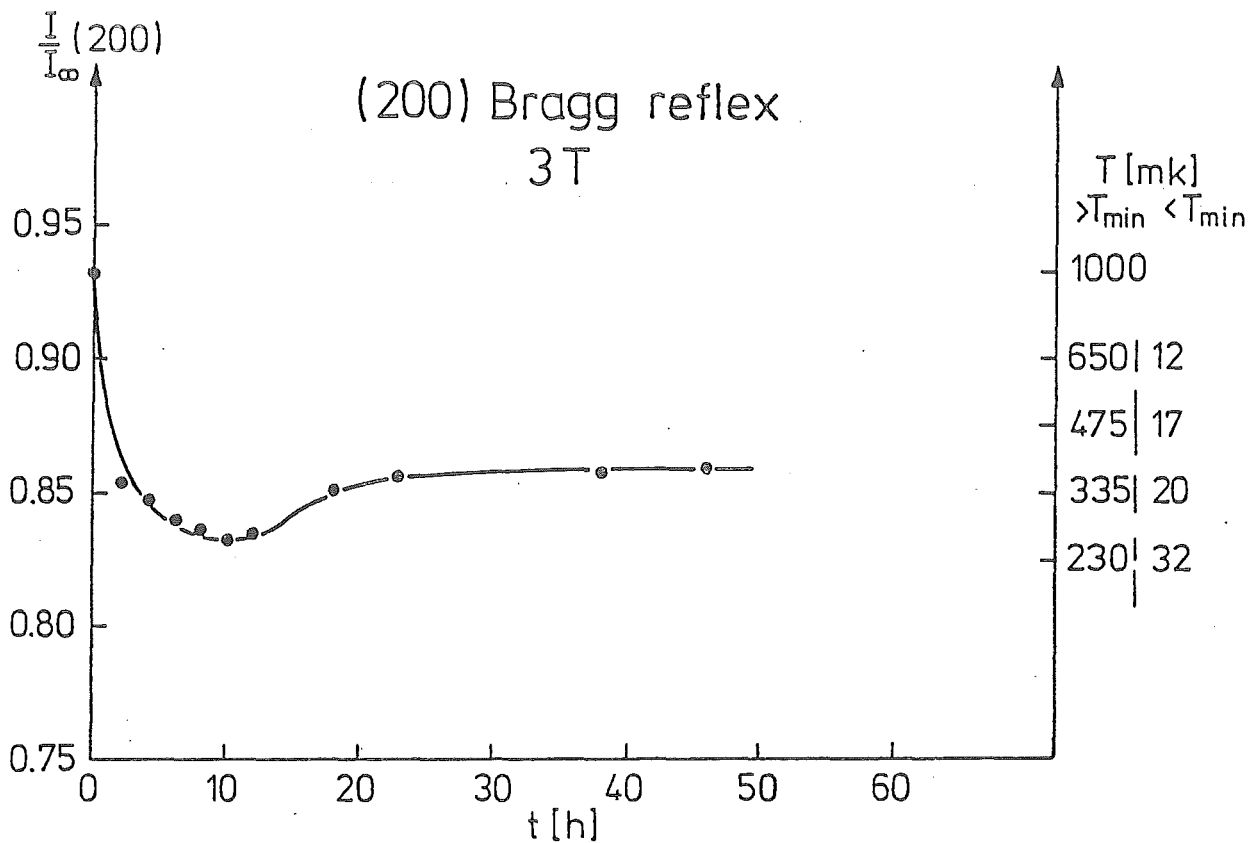


Fig. 2: Zeitabhängigkeit der normierten (200)-Intensität in HoVO_4 , gemessen in 3T. Die rechte Skala gibt die entsprechende Kerntemperatur T_{nuc} .

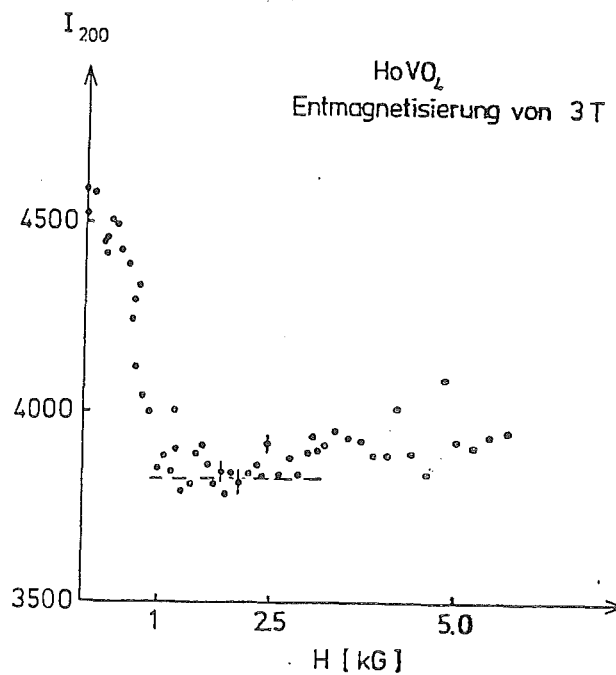


Fig. 3: (200)-Intensität in HoVO_4 , gemessen während Entmagnetisierung von 3T. Für $H \lesssim 1$ kG Auftreten von AFM Kernordnung der H_2O -Kerne.

Anwendung der Neutronenstreuung für Texturuntersuchungen

S. Höfler, W. Schäfer und G. Will

Mineralogisches Institut der Universität Bonn

Außenstelle für Neutronenbeugung in KFA Jülich

Unter Textur versteht man die Orientierungsverteilung der Kristallite in einem polykristallinen Material. Texturuntersuchungen spielen eine große Rolle in der Geologie, wo man aus der Vorzugsorientierung der Minerale Rückschlüsse auf die Deformationsgeschichte des Gesteins ziehen kann, und in der Metallurgie, da die anisotropen physikalischen Eigenschaften der metallischen Werkstoffe von der Textur abhängen. Der besondere Vorzug der Neutronen für die Texturuntersuchungen liegt in der hohen Eindringtiefe der Neutronen und in dem großen Neutronenstrahlquerschnitt. Deshalb können größere Probenvolumina und auch grobkörnige Materialien untersucht werden. Die mit Neutronenstreuung gemessene Textur ist somit die globale Textur über das gesamte Probenvolumen im Gegensatz zur Röntgenstreuung, die eine Aussage über die Oberflächentextur liefert (vgl. /1/).

Die Aufnahme der Polfiguren erfolgt auf dem Neutronen-Vierkreisdiffraktometer. Die Aufnahmetechnik in Transmission erlaubt die Messung vollständiger Polfiguren; demgegenüber müssen bei der Röntgenbeugung Meßdaten in Reflexions- und Transmissionsanordnung durch Skalierung miteinander kombiniert werden. Die gemessenen orientierungsabhängigen Daten (aus ca. 500 bis 1000 Winkeleinstellungen pro Netzebene) werden geglättet, normiert und als Polfigur geplottet. Die entsprechende Auswertesoftware ist in Jülich installiert.

Schwerpunktmäßig werden natürliche Gesteinsproben von Mehrphasensystemen sowie magnetische Mineralien untersucht; daneben werden Polfiguren von künstlich deformierten Gesteinen und von Metallen aufgenommen.

a) Natürliche Gesteine

An einem feinkörnigen Quarz-Magnetit-Erz wurde die Eignung der Neutronenstreuung zur Untersuchung von Mehrphasensystemen getestet. Es wurden separate Polfiguren von Quarz und Magnetit aufgenommen. An einem magnetischen Hämatiterz wurden Polfiguraufnahmen von reinen Magnetreflexen, von reinen Kristallstruktureflexen sowie von

(Abb. 2 rechts) unter Beweis gestellt. Vergleichende Röntgentexturaufnahmen an den identischen Proben wurden am Mineralogischen Institut der Universität Kiel aufgenommen. Während beim Kalk der Korngrößeneffekt vernachlässigbar ist (gleiches Erscheinungsbild von Röntgen- und Neutronen-Polfigur), zeigt sich beim Marmor ein beträchtlicher Effekt.

c) Metalle

Für das Institut für Metallkunde und Metallphysik der Univ. Clausthal-Zellerfeld wurden drei unterschiedlich stark gewalzte Titanbleche auf ihre Textur hin untersucht. Besonders klar zeigt sich die Texturänderung mit dem Walzgrad bei den (002)-Polfiguren (Abb. 3).

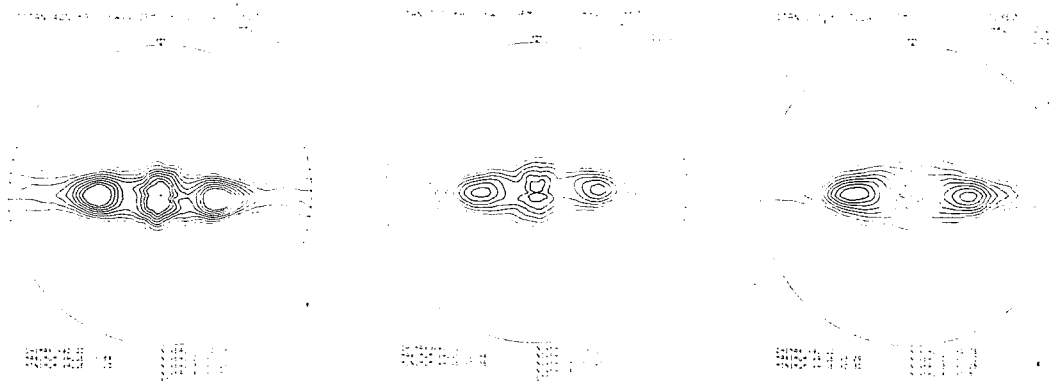


Abb.3: 002-Polfiguren dreier verschieden gewalzter Titanbleche (von links: Walzgrad 40%, 50% und 80%).

/1/ H.R. Wenk, H. Kern, W. Schäfer und G. Will,
J. of Structural Geology 6 (1984) 687-692

gemischten Reflexen aufgenommen. An zwei Marmorproben (grobkörnig und feinkörnig) desselben Steinbruchs wurde eine einander entsprechende Textur mit starker Vorzugsorientierung der hexagonalen c-Achse der Calcit-Struktur bestimmt (vgl. Abb. 1). Das Intensitäts-

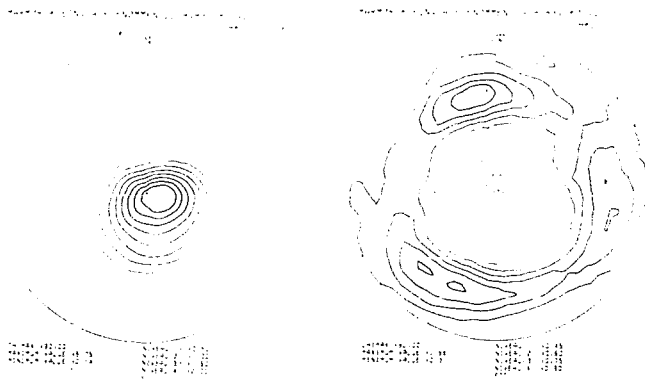
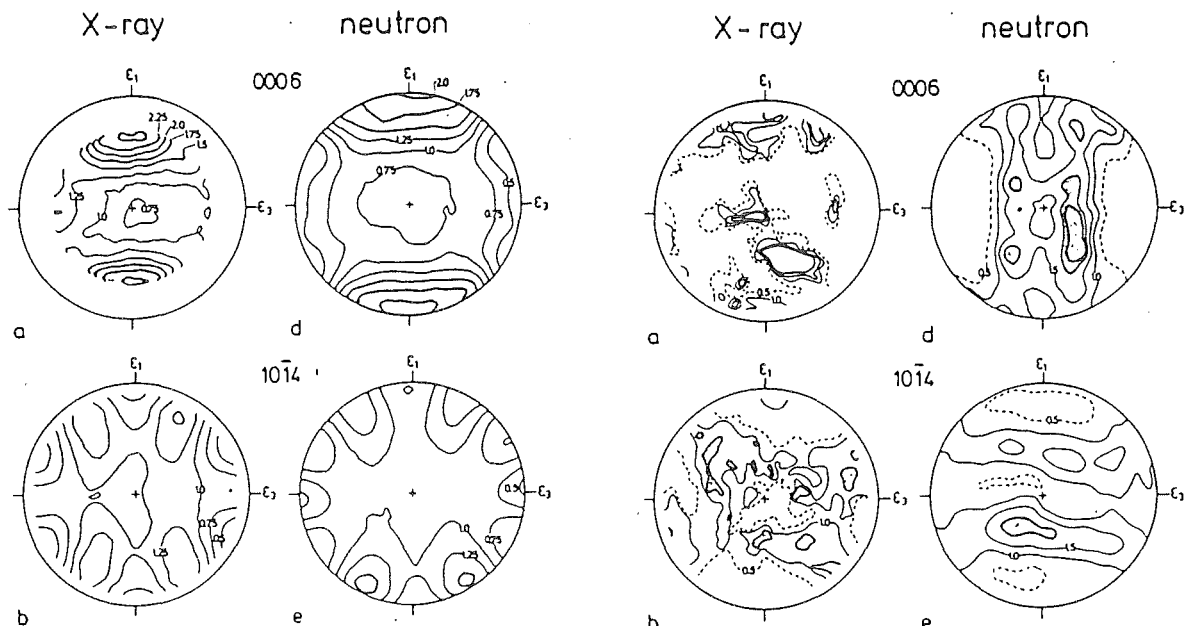


Abb.1: Polfiguren 0006 und 0112 der hexagonalen Calcitstruktur einer Marmorprobe.

maximum und damit die Mehrzahl der c-Achsen liegt mit geringer Streubreite in der Nähe des Pols der Projektion. Für den Reflex 012 (Abb. 1) kann ein ringförmiges Maximum um den Projektionspol erwartet werden. Es zeigt sich jedoch, daß der Ring unterschiedlich belegt ist mit drei auftretenden Maxima. Der Freiheitsgrad der Drehung um die c-Achse war also bei der Einregelung der geologischen Probe nicht gegeben.

b) Künstlich deformierte Gesteine

Die Eignung der Neutronenstreuung zur Untersuchung grobkörniger Proben wurde durch vergleichende Polfiguraufnahmen von feinkörnigem deformierten Kalk (Abb. 2 links) und grobkörnigem deformierten Marmor



feinkörniger deformierter Kalk grobkörniger deformierter Marmor
Abb.2: Vergleich von Röntgen- und Neutronen-Polfiguren 0006 und 1014

Die Neutronenbeugungsanlage SV 28 am FRJ2-DIDO in Jülich

H. Bartl, Institut für Kristallographie und Mineralogie der
Universität Frankfurt

F. Pfeiffer, K.H. Link, H. Weitzel, Institut für Physikalische
Chemie, Fachgebiet Strukturforschung, der Technischen
Hochschule Darmstadt, Petersenstr.20
D-6100 Darmstadt

Die Neutronenbeugungsanlage besteht aus zwei Rechner-gesteuer-
ten Vierkreisdiffraktometern; sie ersetzt die beiden Vierkreis-
diffraktometer P3 (Universität Frankfurt) und P49 (TH Darmstadt)
des stillgelegten Forschungsreaktors FR2 Karlsruhe. Bestandteil
der Experimentiereinrichtungen der Arbeitsgruppe ist weiterhin ein
in einem Labor neben dem Reaktor aufzubauendes Röntgen-Vierkreis-
diffraktometer mit einem Strukturauswerteplatz.

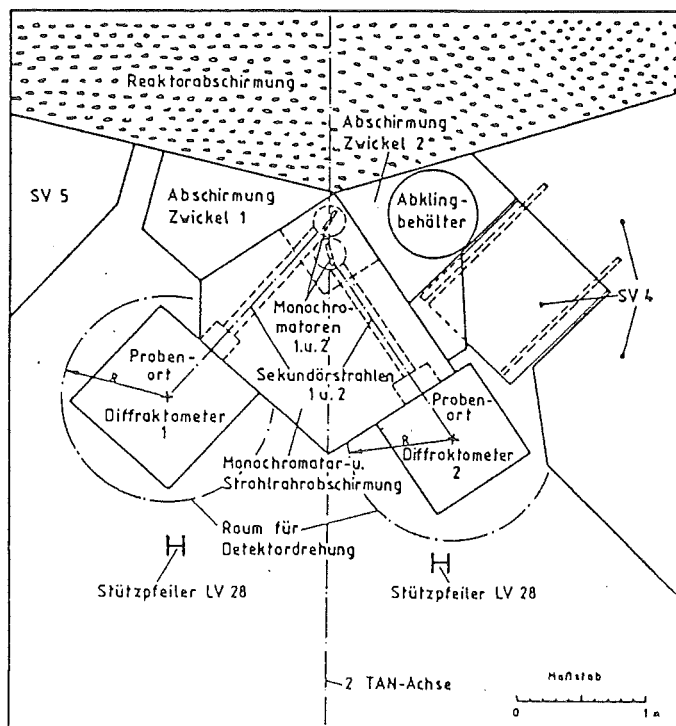
Die beiden Neutronenbeugungsdiffraktometer (0.85 \AA bzw. 1.05 \AA)
sind sehr ähnlich gebaut; siehe die Figur. Sie bestehen aus zwei
schweren 2θ - ω -Drehtischen, auf denen zwei Eulerwiegen aufgesetzt
sind, eine mit 40 cm Innendurchmesser (exzentrischer χ -Kreis) und
eine mit 25 cm Innendurchmesser. Kühleinrichtungen sind vorge-
sehen, u.a. für die große Eulerwiege ein Kryostat (4 K - 50 K) mit
flüssigem Helium als Kühlmittel und ein Kryostat nach dem 'closed
cycle' Prinzip mit Helium-Gasstromkühlung (30 K - 300 K). Die Dif-
fraktometer mit diesen Zusatzeinrichtungen sollen in diesen Kon-
figurationen im wesentlichen zu Kristallstrukturbestimmungen und
für Untersuchungen magnetischer Strukturen bei tiefen Temperaturen
eingesetzt werden.

Nach Abnahme der Eulerwiegen können beide Diffraktometer als
Zweikreisdiffraktometer mit weiteren, vorhandenen Kryostaten be-
stückt werden. Ein He-Bad-Kryostat erlaubt Temperaturen herab bis
1.5 K; die Probe sitzt dabei wahlweise in flüssigem Helium oder
in einem separaten Raum in Heliumgas. Eine Mini-Eulerwiege von
1.3 cm Innendurchmesser ermöglicht dabei einen Rechner-gesteuerten
Betrieb analog einem Vierkreiser. Weiterhin existiert ein supra-
leitender Magnet für Felder bis 6.4 Tesla vertikal und mit Winkel-
begrenzungen auch horizontal zur Beugungsebene. Er ist im wesent-

lichen für die Untersuchung magnetfeld-induzierter, magnetischer Phasenübergänge gedacht, aber von der Genauigkeit der Einstellparameter her auch für das Studium kritischer Phänomene geeignet.

Beide Diffraktometer sind wie das Röntgen-Vierkreisdiffraktometer mit DG-Rechnern ausgerüstet. Dabei besitzt das Röntgengerät einen größeren Rechner vom Typ Eclipse. Damit soll ein doppelter Zweck verfolgt werden. Einmal sollen Unklarheiten bezüglich Kristallstrukturen, Kristallqualitäten usw. röntgenographisch in Jülich vorab soweit vorgeklärt werden können, daß die Experimentierzeit an den Neutronengeräten optimal genutzt werden kann. Zum anderen sollen mittels dieses größeren Rechners vor Ort bereits eine Datenaufbereitung und eine vorläufige Auswertung der anfallenden Neutronendaten möglich sein. Damit soll insgesamt die Gefahr des Sammelns unauswertbarer Daten herabgesetzt werden. Wir denken dabei aber auch an den Fall, daß Messungen dann abgebrochen werden können, wenn eine zum Datensammeln simultan laufende Auswertung bereits die Lösung des Problems, z.B. einer Struktur, genügend genau geliefert hat.

Alle Anlagen werden von zwei Mitarbeitern der TH Darmstadt betrieben, die dazu ihren permanenten Arbeitsplatz in Jülich haben.



Die Meßzeiten sind zum überwiegenden Teil und entsprechend altem Karlsruher und ILL-Vorbild für alle interessierte Nutzer vorgesehen. Kooperationen sehen die Betreiber der TH Darmstadt deswegen mit Interesse entgegen.

Schemazeichnung der Anlage

Eine neue Tieftemperatur-Vollkreiseulerwiege

F. Elf und G. Will

Mineralogisches Institut der Universität Bonn
Außenstelle für Neutronenbeugung in KFA Jülich

B. Dujka und J. Chatzipetros

Technische Dienste TD-MW der KFA Jülich

Für das Neutronen-Vierkreisdiffraktometer wurde eine neue Vollkreiseulerwiege für den Temperaturbereich von 2K bis 300K konzipiert und gebaut, deren Verwirklichung technisches Neuland bedeutete. Üblicherweise werden für Strukturuntersuchungen an Einkristallen bei tiefen Temperaturen große Eulerwiegen verwendet, auf denen kleine Kryostate bzw. Refrigeratoren bewegt werden. Die Drehmechanik kann so bei Raumtemperatur arbeiten, zur Probenkühlung müssen aber sperrige Versorgungsleitungen (He-Heber oder Hochdruckleitung) mitgeführt werden.

Alternativ dazu haben wir eine Vollkreiseulerwiege gebaut, die vollständig in die Tieftemperaturkammer eines Helium-Kryostaten eingebaut wird und deren Mechanik einschließlich der Schrittmotore auch im flüssigen He-Bad funktioniert. Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung des Kryostaten mit der eingebauten Eulerwiege (1 Kühlkammer, 2 χ -Kreis der Eulerwiege, 3 Goniometerkopf mit ACA-Standard-Verschraubung, 4 Stickstoffschild, 5 Vakuumschild mit Neutronenfenster, 6 Heliumleitung, 7 Nadelventil, 8 He-Tank, 9 Stickstoff-Tank, 10 Helium-Abgas). Für Langzeitmessungen bei $T \leq 4.2\text{K}$ wird die Kühlkammer bis unterhalb der Neutronenstrahlebene mit fl. Helium gefüllt; für Temperatureinstellungen zwischen 4.2K und 300K sind Heizwicklungen an der Kühlkammer installiert. Die Einkristalle werden auf einen Goniometerkopf mit Standardgewindeverschraubung auf die Eulerwiege aufgesetzt. Die Positioniergenauigkeit beträgt 0.01° in χ und 0.02° in ϕ . Die Abb. 2 zeigt ein Photo der Eulerwiege. Der Innendurchmesser des χ -Kreises beträgt 175 mm (vgl. /1/, /2/). Der Kryostat besitzt an einer Seite in Strahlhöhe ein Glasfenster von 46 mm Durchmesser zur Beobachtung des Einkristalls. Das Fenster kann außerdem für in situ Bestrahlungen des Kristalls mit einem Laser genutzt werden.

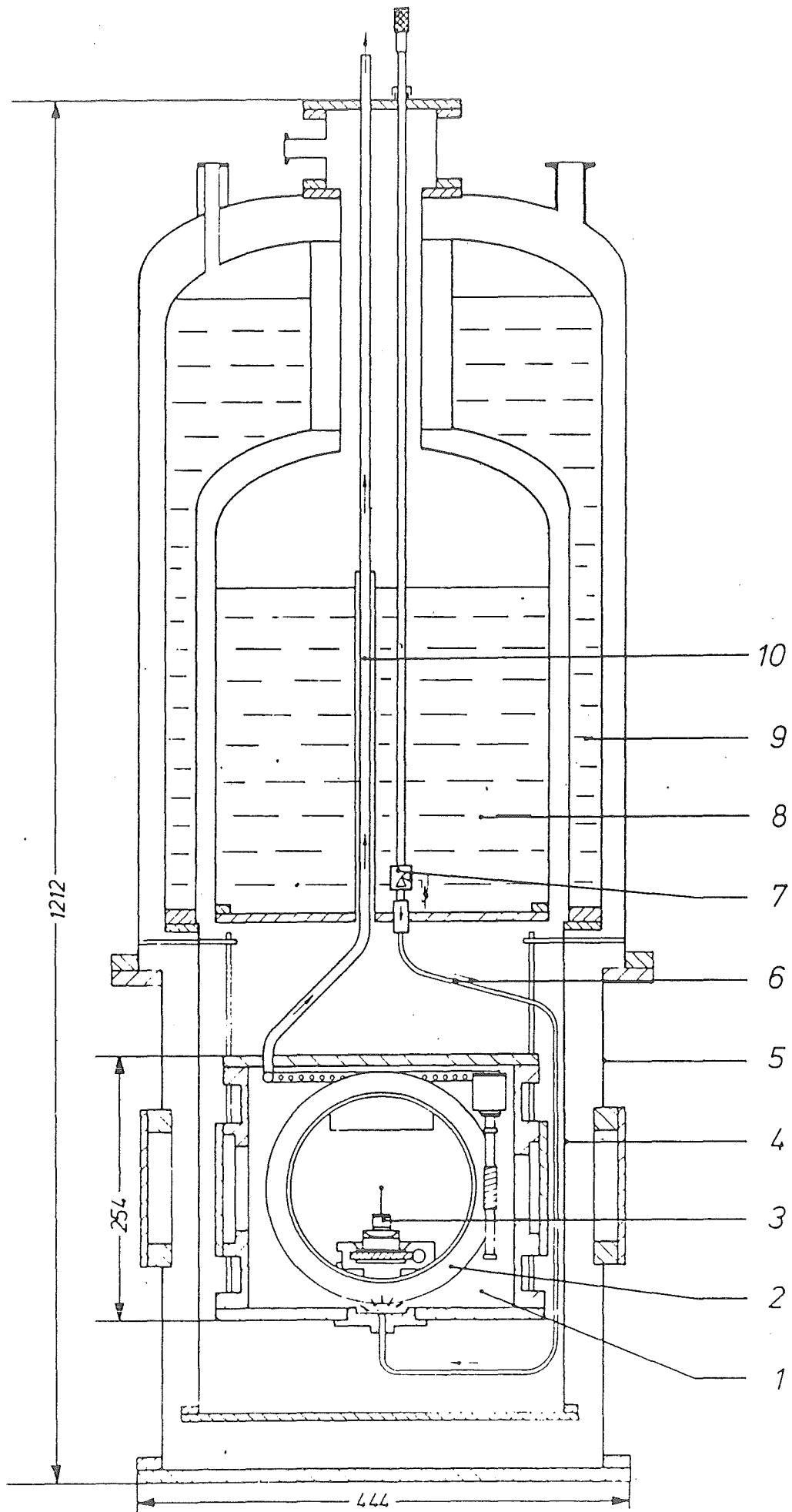


Abb.1 : He-Kryostat mit eingebauter Eulerwiege (vgl. Text)

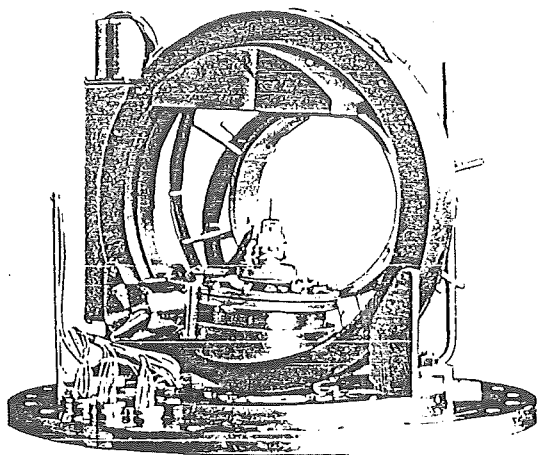


Abb.2: Die erste Tieftemperatur-Vollkreiseulerwiege zum Einbau in einen Helium-Kryostaten für EK-Messungen im Temperaturbereich zwischen 2 und 300K.

Nach der Kalterprobung im Kryolabor der KFA wurde die Eulerwiege erstmalig auf dem Neutronendiffraktometer für Tieftemperatur-Einkristallmessungen zur Untersuchung der magnetischen Domänenverteilung im antiferromagnetischen TbB_4 /3/ ($T_N = 43K$) eingesetzt (Abb. 3).

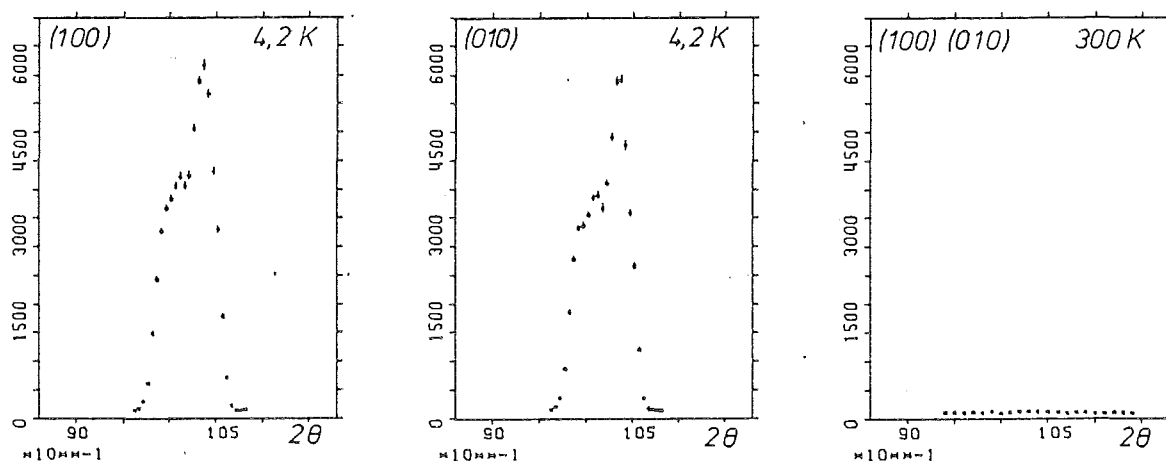


Abb.3: Magnetreflexe 100 und 010 von TbB_4 bei 4.2K und 300K

Für die Tieftemperatur-Eulerwiege wurde beim Deutschen Patentamt eine Erfindungsmeldung eingereicht mit folgenden wesentlichen Merkmalen: Erkennen und Erprobung der Eignung von Schrittmotoren für den Einsatz im flüssigen Helium; die Auswahl kryotechnisch geeigneter Werkstoffe mit textur- und spannungsfreiem Grundgefüge (Rotguß); die Verwendung kryotechnisch geeigneter Lagerungen für Motor- und Schneckenwellen (Kupfer-Beryllium-Bronze).

/1/ F. Elf, G. Will, J. Chatzipetros und B. Dujka,
Revue Phys. Appl. 19 (1984) 793-794

/2/ F. Elf, W. Schäfer und G. Will, Coll. Abstr. C372,
XIIIth Int. Congr. of Crystallography, Hamburg, 1984

/3/ F. Elf, W. Schäfer, G. Will und J. Etourneau,
Solid State Communications 40 (1981) 579-581

Pseudostatistische Flugzeitspektroskopie

U. Freudenberg, R. Bongratz

Fakultät für Physik, E 21

Technische Universität München

In den Jahren um 1970 erschien eine größere Anzahl von Veröffentlichungen (z.B. 1-4), in denen gezeigt wurde, daß die pseudostatistische Methode gegenüber der konventionellen Flugzeitspektroskopie einen erheblichen Gewinn an Meßzeit bieten kann. Dies gilt vor allem, wenn die Flugzeitspektren aus wenigen, schmalen Linien bestehen.

An diese Arbeiten anknüpfend wurde ein mechanischer Chopper gebaut, der einen kontinuierlichen Strahl von 3 \AA -Neutronen pseudostatistisch moduliert. Die Chopperscheibe trägt zwei Schieberegisterfolgen mit einer Länge von 127 Basissschritten. Bei 10 000 U/min entspricht ein Basissschritt einer Pulsbreite von 24 \mu s .

Abb. 1 zeigt die Korrelation des Choppersignals mit der zugrundeliegenden pseudostatistischen Folge. Neben dem Puls der 3 \AA -Neutronen ist noch ein geringer Beitrag der höheren Ordnung des Monochromators erkennbar. Im Untergrund sind keine Strukturen nachzuweisen, die auf Fehler bei der Herstellung des Musters hindeuten würden.

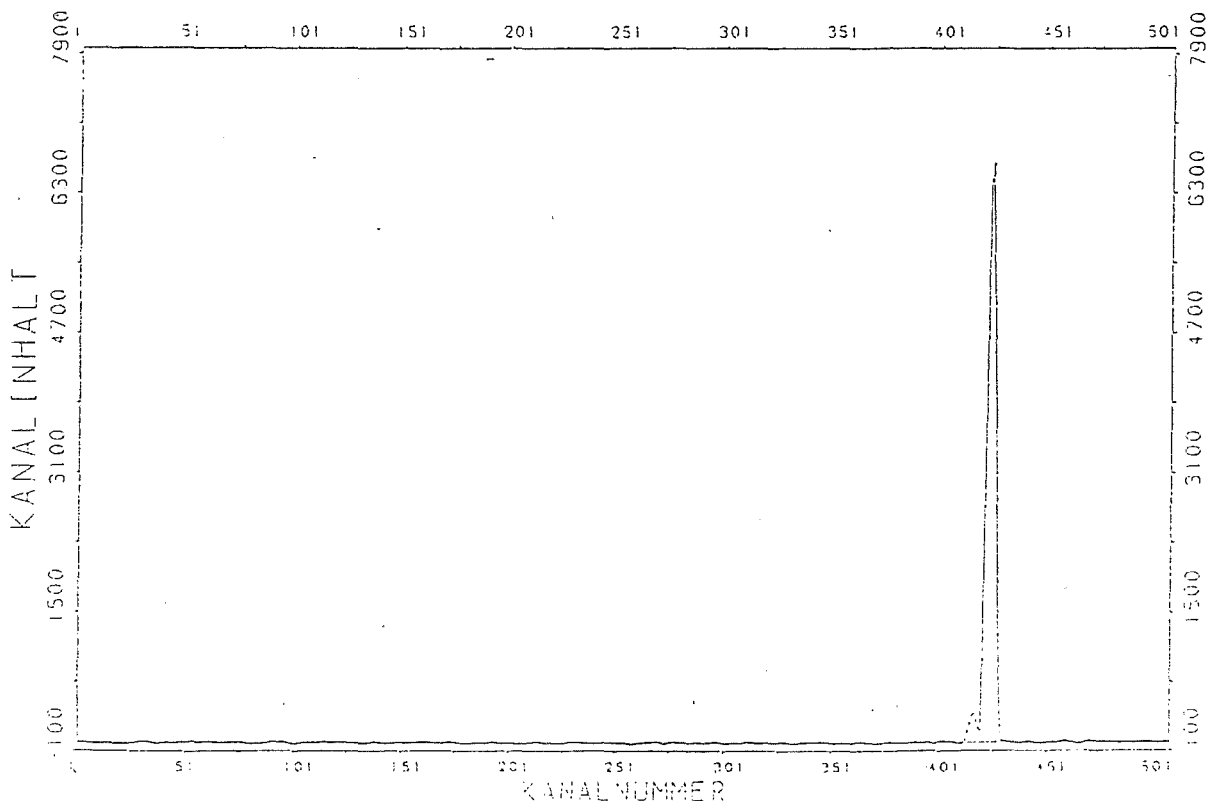


Abb.1 Kreuzkorrelation des Choppersignals mit der pseudostatistischen Folge

Mit dem statistischen Chopper als Kernstück wurde ein Flugzeitspektrometer aufgebaut, das sich insbesondere zur Messung quasielastischer Linien eignet. Dieses Instrument besitzt im wesentlichen folgende Eigenschaften:

Monochromator:	Pyrolytischer Graphit
Neutronenstrahl auf die Probe:	$1,5 \cdot 10^4$ n/s
Strahlgröße an der Probe	$2,4 \times 1,0$ cm
Primärenergie:	8,93 meV ($\lambda = 3,03$ Å, $v = 1306$ m/s)
Energieauflösung:	$\Delta E/E = 3\%$, $\Delta E = 0,3$ meV
Maximaler "elastischer"	
Impulsübertrag:	$Q_{\max} = 0,56$ Å ⁻¹
Streuwinkel:	$3^\circ < \vartheta < 15,4^\circ$
Flugstrecke:	307,4 cm
Detektoren:	He ₃ (zylindrisch, Ø 24 mm, 150 mm aktive Länge)

Zur Erprobung des Spektrometers wurde zunächst die Streuung an gasförmigem Methan bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren konnten, wie erwartet, mit dem Streugesetz des idealen Gases interpretiert werden.

Zusätzlich wurden konventionelle Messungen simuliert, um die statistischen Fehler der Linienbreiten zu vergleichen. Unter der Annahme, daß die Fehler der einzelnen Werte des Spektrums als nahezu unkorreliert betrachtet werden dürfen, ergaben sich Gewinnfaktoren von 2 bis 3 für die Fehler der Linienbreiten.

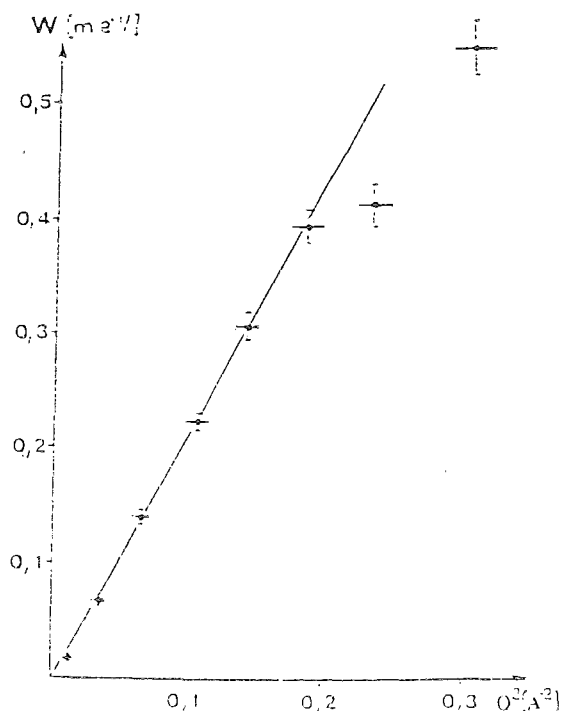


Abb. 2

In einem zweiten Experiment wurde die Quasielastische Streuung an einer verdünnten Lösung von Wasserstoff in flüssigem Kalium untersucht ($T = 550^\circ\text{C}$). Aus den Linienbreiten konnte für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von

$$D = (3,26 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

bestimmt werden. (s. Abb. 2)

Dieses Ergebnis unterscheidet sich kaum vom Literaturwert für die Selbstdiffusion des Kaliums /5/.

Literaturverzeichnis:

- /1/ F. Gompf, W. Reichardt, W. Gläser, K.H. Beckurts: Proc. Neutron Inelastic Scattering II (IAEA, Copenhagen, 1968) 417
- /2/ L. Pál, N. Króó, G. Orbán, L. Pál, P. Pellionisz, F. Szlavik, I. Vizi: ibid 407
- /3/ K. Sköld: Nucl. Instr. Meth. 63 (1968) 114
- /4/ F. Hoßfeld, R. Amadori, R. Scherm: Proc. Instrum. f. Neutron Inelastic Scattering (IAEA, Wien, 1970) 117
- /5/ M. Hsieh, R.A. Swalin: Acta Met. 22 (1974) 219

"FOTOF"-Vorschlag für ein neues hochauflösendes Spektrometer

R. Gähler, R. Golub
Technische Universität München

Wir schlagen ein Neutronenspektrometer vor, dessen Grundkonzept Ähnlichkeiten mit dem Spinecho-Prinzip¹ (NSE) hat. Es eignet sich für quasi-elastische Streuung bei Energieüberträgen im mittleren neV-Bereich.

a) Grundprinzip: (s. Fig. 1)

"FOTOF" = Frame Overlap Time of Flight; Neutronen mit breiter Geschwindigkeitsverteilung ($\pm 10\%$) durchlaufen 2 Chopper im Abstand d_I . Chopper CH_I (Chopp-Frequenz $1/t_I$) und CH_{II} (Frequenz $1/t_{II}$) sind phasenstarr gekoppelt. Am Detektor im Abstand d_{II} hinter CH_{II} ergeben sich zeitlich äquidistante Neutronenpulse (t_d) falls gilt:

$$t_I/t_{II} = (d_I + d_{II})/d_{II}; \quad t_d/t_{II} = (d_I + d_{II})/d_I,$$

Die Pulsbreite ist nur von der Geometrie und den Öffnungszeiten abhängig, aber nicht von der primären Geschwindigkeitsverteilung.

Eine Energieänderung (quasielastische Streuung) in der Nähe von CH_{II} führt zu einer Verbreiterung dieser Detektorpulse. Ähnlich wie beim "Spin-Echo" wird der Energieübertrag bei der Streuung direkt gemessen, die Energieauflösung ist um Größenordnungen besser als die Energiebreite des einfallenden Neutronenstrahls. Man erzielt hohe Auflösung bei hoher Intensität.

Am Rückstreuungsspektrometer des FRM (E. Steichele) wurde diese Zeitfokussierung demonstriert (s. Fig. 2). Allerdings ist - bedingt durch die Geometrie der Chopper - der Frame Overlap gering.

b) Eine einfache Version eines FOTOF-Spektrometers mit 40 neV Energieauflösung für quasielastische Streuung in Vorwärtsrichtung wird zur Zeit gebaut. Damit soll die Energieverbreiterung gemessen werden, die Neutronen beim Durchlaufen eines sehr schnellen Choppers erfahren.² Der schnelle Chopper ("Quantum Chopper") hat eine mittlere Öffnungszeit von $t = 2 \cdot 10^{-8}$ sec;

für 30 Å - Neutronen ergibt sich gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation eine Laufzeitverschmierung von 12 µsec nach 2 m Flugweg. In einem "FOTOF"-Spektrometer kann die Laufzeitverschmierung direkt gemessen werden. Die Zeitauflösung des Spektrometers beträgt ca. 10 µsec. Es kann eine hohe Eingangsdivergenz verwendet werden, da mittels gekrümmter Spiegel CH_I auf CH_{II} und CH_{II} auf den Detektor abgebildet werden. Nach dem Fermat'schen Prinzip sind alle Laufwege gleich lang, die Zeitauflösung des Spektrometers ist also unabhängig von der Strahldivergenz. Die Zählrate am Detektor sollte bei über 100 n/sec liegen (H 18, ILL Grenoble).

c) FOTOF für Kleinwinkelstreuung

Zur Verbesserung der Energieauflösung bei Kleinwinkelstreuanlagen kann das FOTOF-Prinzip Verwendung finden. Dies soll am Beispiel des D11 (ILL Grenoble) erläutert werden (s. Fig. 4):

Energieauflösung laut "Yellow Book":

$$E = 0,1 \text{ meV FWHM bei 1 Chopper}$$

$$E < 0,01 \text{ meV FWHM bei 2 Choppern}$$

Energieauflösung mittels FOTOF:

$$\text{Annahme: } \langle \lambda \rangle = 10 \text{ Å; } \Delta \lambda / \lambda = 9 \% \text{ FWHM}$$

$$\text{Abstand } CH_I - CH_{II} = 29 \text{ m;}$$

$$\text{Abstand } CH_{II} - \text{Detektor} = 20 \text{ m;}$$

Durch Variation des Frequenzverhältnisses t_I/t_{II} kann aber auch für jede andere Geometrie eine Zeitfokussierung am Detektor erreicht werden.

Drei Möglichkeiten:

- 1) $\Delta E = 5 \text{ µeV}$ bei 4 % Gesamttransmission

CH_I, CH_{II} : Öffnungen $3 \times 5 \text{ cm}$, duty cycle 20 %

$$v_{\text{Chopper}} = 400 \text{ m/sec; } \Delta t = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ sec;}$$

$$\Delta E = 4 \Delta t \cdot E / t_{\text{flug}}$$

- 2) $\Delta E = 0,5 \text{ µeV}$ bei 0,4 % Gesamttransmission

CH_I, CH_{II} : Öffnungen $0,3 \times 5 \text{ cm}$; duty cycle 25 % aber Statoren in Strahl mit ident. Öffnungen; Strahldivergenz zwischen den Choppern $0,5^\circ$

- 3) $\Delta E = 50 \text{ neV}$ bei 0,4 % Gesamttransmission

Problem: Fokussierung zwischen CH_I und CH_{II} nötig; neue Detektorbank (Li6 dotiertes Glas)

d. Spektrometer für große Streuwinkel:

Bei großen Streuwinkeln und hoher Auflösung würden die Laufzeitunterschiede in der Probe ($\phi \lesssim 1\text{cm}$) die Signalstruktur zerstören. Die Probe wird deshalb von einem Trommelchopper umgeben, der bei der gleichen Frequenz ($1/t_I$) wie CH_I (bzw. wie CH_I und CH_{II}) arbeitet. Die möglichen Verweilzeiten im Innenraum dieser Trommel sind demnach Vielfache von t_I , egal ob die Neutronen elastisch oder inelastisch an der Probe gestreut werden. Die Zeitstruktur des Signals ist unabhängig von der Verweilzeit der Neutronen im Innern der Trommel. Für ein Spektrometer mit q-unabhängiger Auflösung kann der Eingang der Trommel als CH_{II} fungieren, die Detektorbank befindet sich dann im Abstand $N \cdot d_I$ vom Rand der Trommel. (s. Fig. 5a) In vielen Fällen muß bei simultaner Messung aller Streuwinkel die dynamische Breite des Spektrometers für große Streuwinkel höher sein; die Auflösung darf hier relativ niedrig sein. Dies kann verwirklicht werden, indem für große Streuwinkel der Abstand der Trommel vom Detektor nur einen Bruchteil von d_{II} beträgt. (s. Fig. 5b)

Mögliche Parameter:

$\langle \lambda \rangle = 80 \text{ \AA}$; für $d_I = d_{II} = 2\text{m}$, $\Delta t = 2 \times 10^{-5} \text{ sec}$ (erlaubte Flugwegdifferenzen $\leq 1\text{mm}$) ergibt sich eine Energieauflösung von 25 neV.

Vergleich der Intensitäten (figure of merit):

	FOTOF (80\AA)	SPIN-ECHO (7\AA)
$d^2\phi/d\Omega d\lambda$	$1/(2 \times 10^5)$	1
$\Delta\lambda$	8	0,7
Transmission	1/150 (Chopper)	1/4 x 1/4 (Pol.)
Raumwinkel d_I	2.2×10^{-3}	$(3.6 \times 10^{-3})^2$
" d_{II}	0.8	$(8.6 \times 10^{-3})^2$
Bestimmung der Polarisation	1	1/5 (geschätzt)
$\frac{\text{Intensität (FOTOF)}}{\text{Intensität (SPIN-ECHO)}} = 50,$		

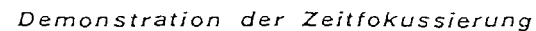
Bei kleinen Proben kann mit FOTOF bei etwas schlechterer Auflösung ein Intensitätsgewinn erzielt werden.

1, F.Mezei, ed. "Neutron Spin Echo", Springer Verlag (1979)

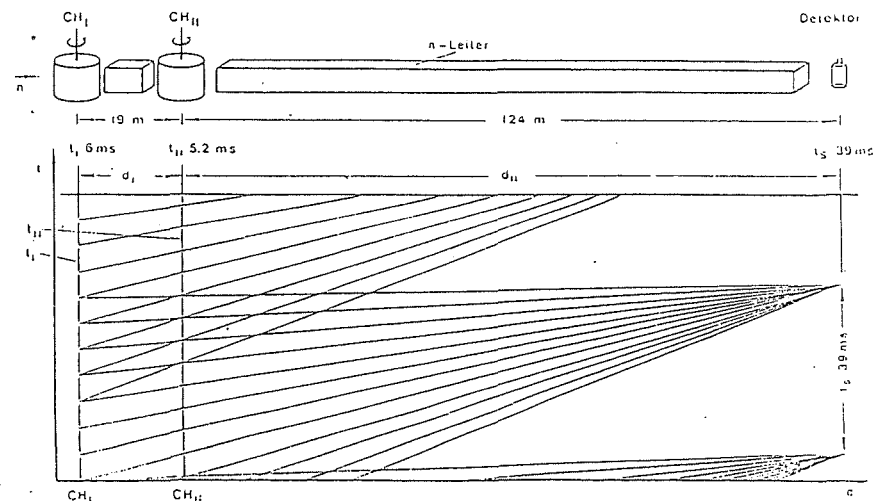
2, R.Gähler, R.Golub, Z.Phys.B 56,(1984)5

fig. 1

fig. 2



Rückstreuungfraktometer FRM E. Steichele,



TOF - Signal am Detektor

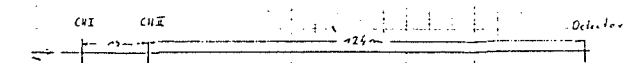
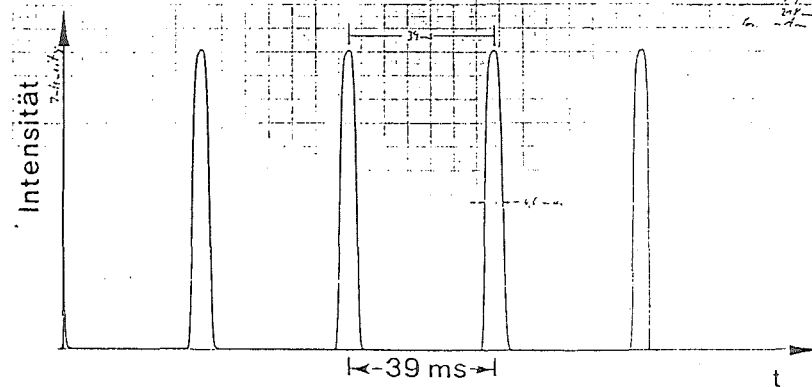
[illegible]

fig. 3

Erste Anwendung: 'Quantum Chopping'

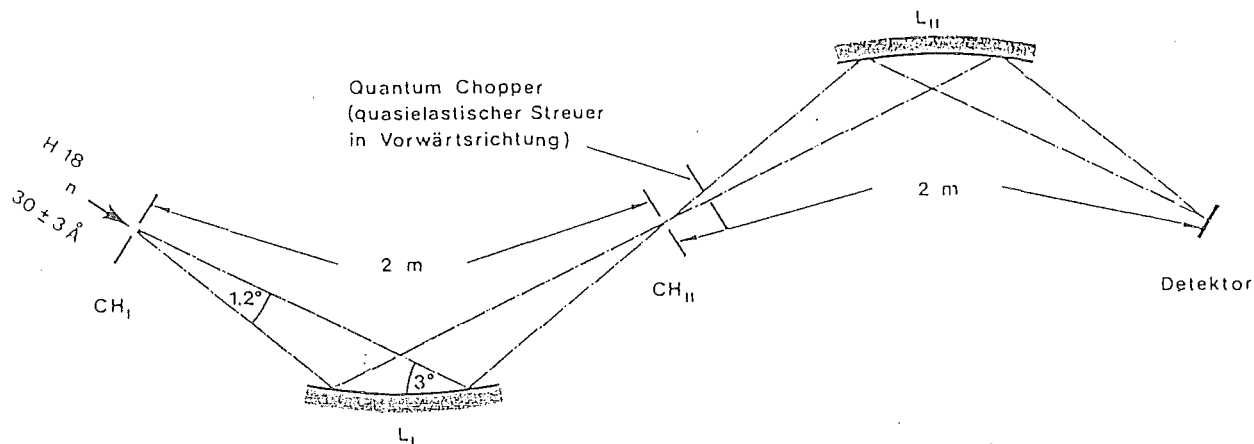
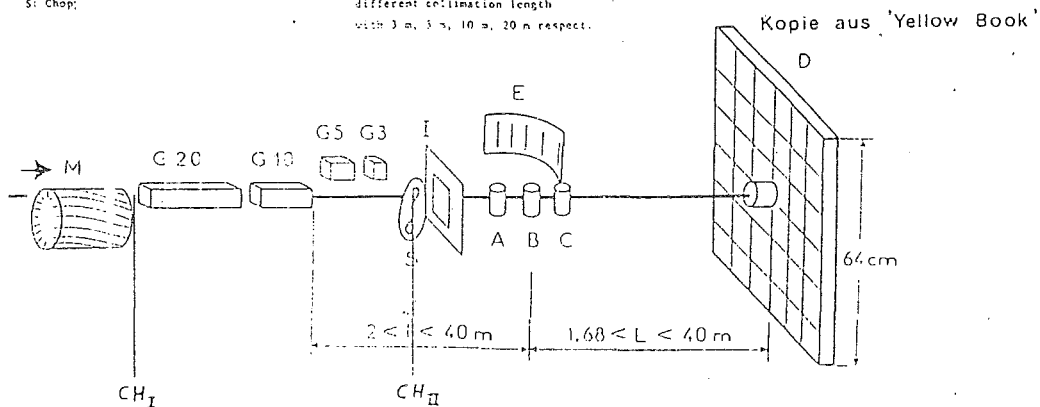


fig. 4

FOTOF für Kleinwinkelstreuung

Verbesserung der Energieauflösung ; z.B. D11, ILL Grenoble

A, B, C : possible sample positions
 D: Multicounter
 E: 12 s counter for diffuse scattering (Arms position B)
 S: Chopper
 M: Drum of the mechanical slot selector.
 G3, G5, G10, G20: Neutron guides allowing different collimation length with 3 m, 5 m, 10 m, 20 m respect.



SCHEMATIC VIEW OF THE SMALL ANGLE SCATTERING CAMERA D11

Spektrometer für große Streuwinkel

fig. 5a

a, Auflösung q - unabhängig

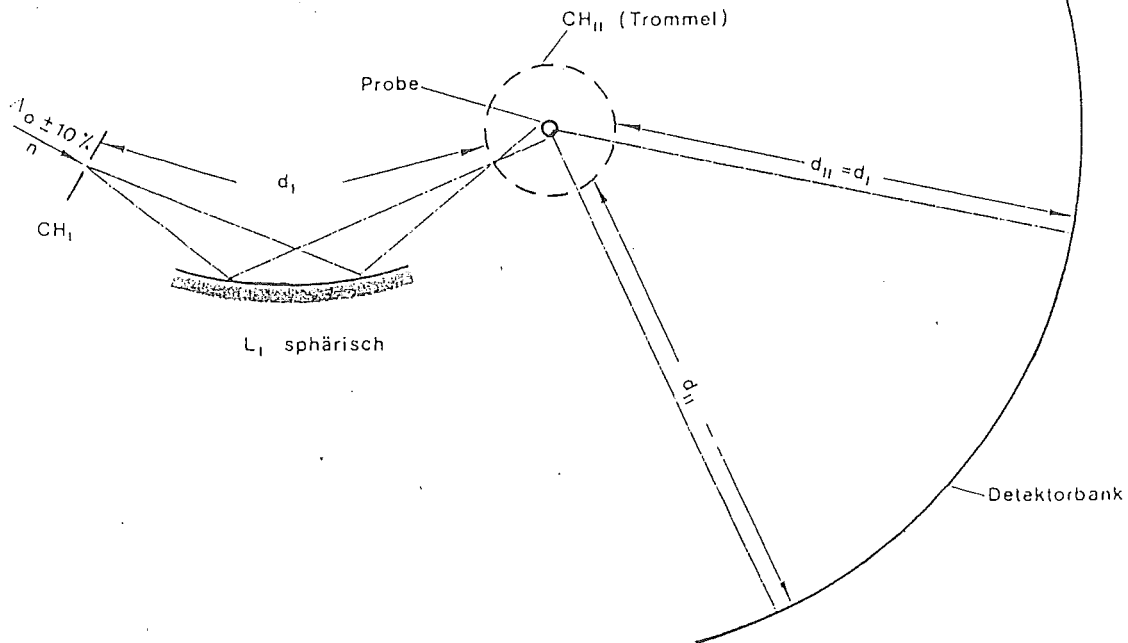
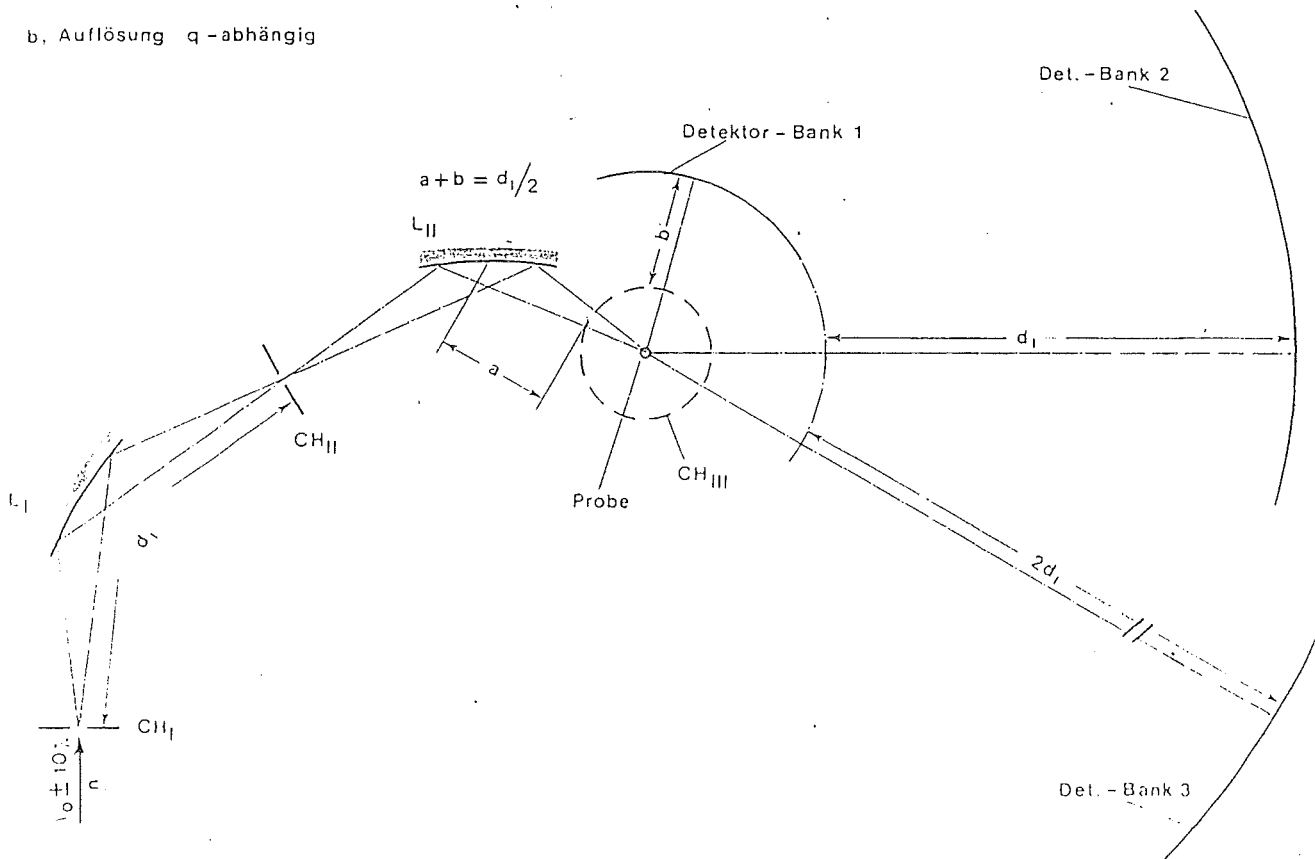


fig. 5b

b, Auflösung q - abhängig



DAS RÜCKSTREU-DIFFRAKTOMETER AM FRM

T.Faisst , K.Stierstadt / Universität München

1968 wurde erstmals ein Neutronen-Rückstreu-Diffraktometer zur Messung von Gitterparameteränderungen von Alefeld /1/ gebaut und in Betrieb genommen. Das bis auf den Neutronenleiter demon- tierte Diffraktometer wurde wieder aufgebaut und ist nun betriebs- bereit.

Das Diffraktometer arbeitet nach dem Prinzip der Rückstreuung von Neutronen an Einkristallen. In dieser Anordnung erhält man eine sehr scharfe Bragglinie, wie folgender Ausdruck zeigt:

$$\Delta\lambda/\lambda = \Delta a/a + \cot\vartheta \cdot \Delta\vartheta \quad \text{FWHM}$$

$\Delta a/a$: Relative Unschärfe des Gitterparameters

ϑ : Streuwinkel

$\Delta\vartheta$: Strahldivergenz und Mosaikspread des Kristalls

Für einen Streuwinkel $\vartheta \approx 90^\circ$ ist der 2. Term klein gegen den 1. Term. Die Bragglinie wird minimal und wird bei perfekten Ein- kristallen durch die primäre Extinktion bestimmt/2/:

$$(\Delta\lambda/\lambda)_{hkl} = \frac{16\pi F_{hkl}}{V_c \tau_{hkl}}$$

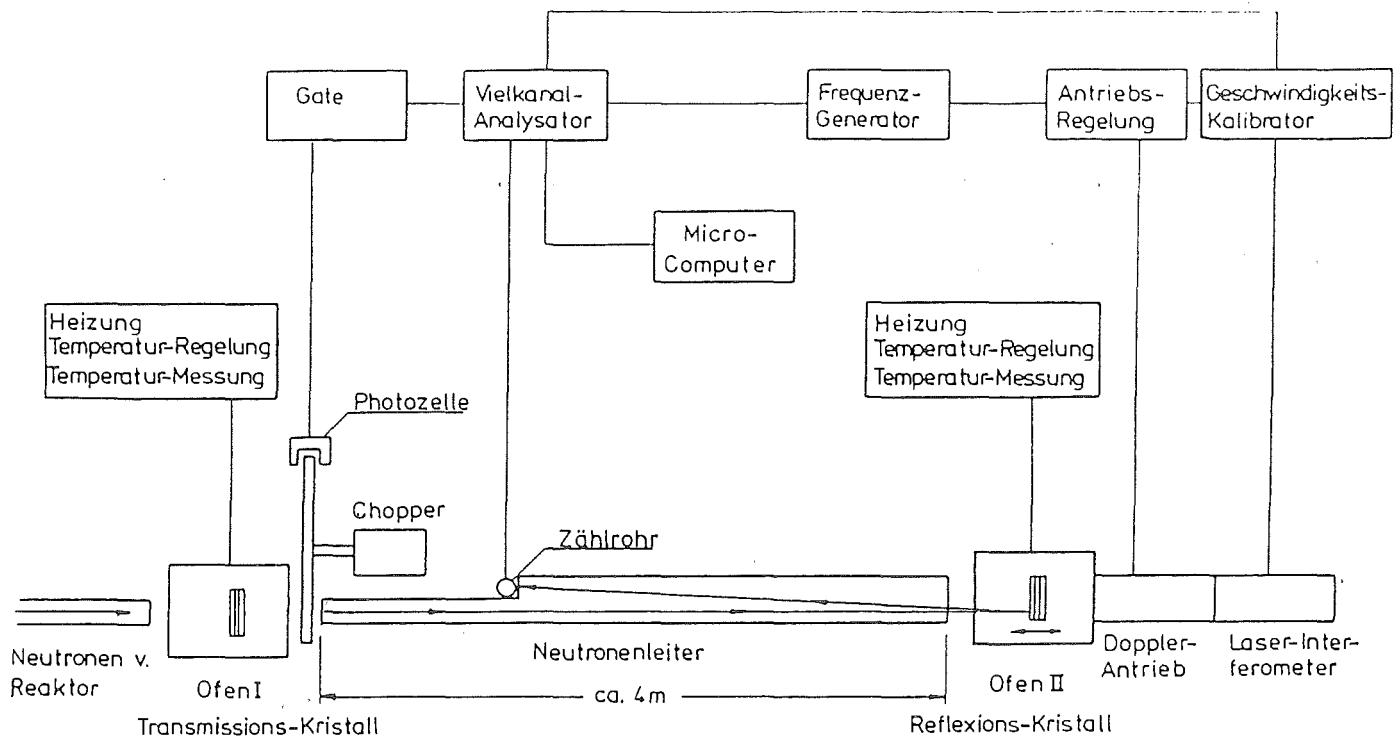
F_{hkl} : Strukturfaktor

V_c : Volumen der Elementarzelle

τ_{hkl} : Reziproker Gittervektor

Typische Werte von $\Delta\lambda/\lambda$ sind in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} .

Die Arbeitsweise des Diffraktometers soll anhand der schematischen Darstellung (siehe nächste Seite) erläutert werden. Ein weißer, thermischer Neutronenstrahl fällt senkrecht auf die zu unter- suchenden Netzebenen des Transmissionskristalls. Bei dem festen Streuwinkel $\vartheta \approx 90^\circ$ werden alle Neutronen aus dem einlaufenden Spektrum herausgefiltert, die die Braggbedingung erfüllen. Be- findet sich der Reflexionskristall auf gleicher Temperatur wie der Transmissionskristall, so besitzen sie die gleiche Gitterkonstante und der Reflexionskristall kann für diesen Reflex keine Neutronen in das Zählrohr zurückreflektieren, da diese bereits vom Trans- missionskristall bragggestreut wurden.



Schematische Darstellung des Rückstreu-Diffraktometers am FRM

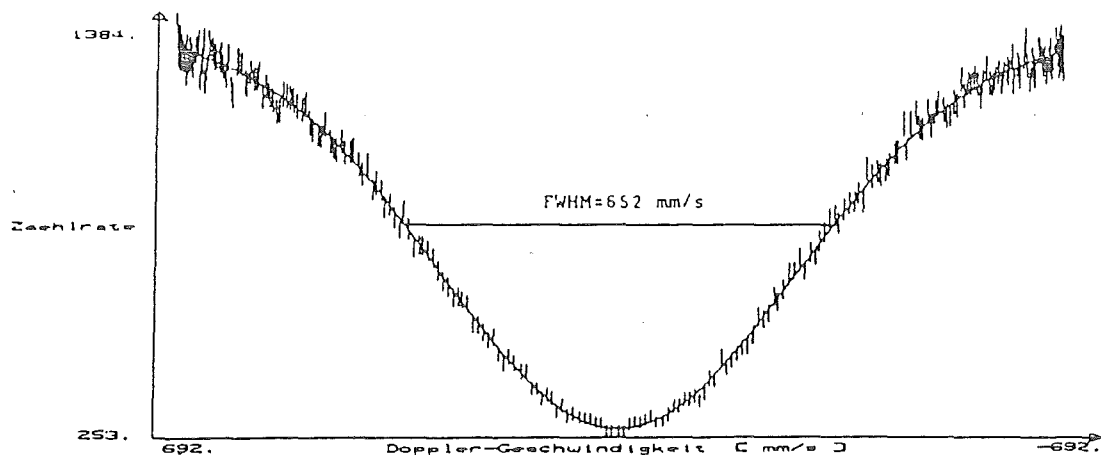
Besteht jedoch eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kristallen, so besitzt der Kristall II eine vom Kristall I verschiedene Gitterkonstante, wodurch der Reflexionskristall bei einer anderen Wellenlänge als der Transmissionskristall bragg-reflektiert und Neutronen in das Zählrohr streut.

Bewegt man nun den Reflexionskristall mit einem Dopplerantrieb und zählt zu jeder Geschwindigkeit die Neutronen in einen Vielkanalanalysator ein, erhält man die "Bragg-Absorptionslinie" des Transmissionskristalls. Aus der Lage des Minimums zur Geschwindigkeit $v=0$ erhält man die Gitterparameteränderung ΔQ zwischen Transmissions- und Reflexionskristalls.

Kennt man die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kristallen, kann man den thermischen Ausdehnungskoeffizient α bestimmen:

$$\alpha = \frac{\Delta Q}{Q} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

Eine mit einer Gaußkurve gefitteten "Bragg-Absorptionslinie" ist im nächsten Bild dargestellt. Das Minimum liegt bei der Dopplergeschwindigkeit $v=0$.



Rückstreuungsspektrum des 200-Reflexes von Nickel, Meßzeit 6.5h

Mit den zur Zeit vorhandenen Nickel-Einkristallen ist eine Auflösung $\Delta Q/Q$ von etwa 1×10^{-6} zu erreichen, bei einer Halbwertsbreite der Bragglinie von 4×10^{-4} . Dieser Wert ist ungefähr einen Faktor 10 schlechter als der theoretische Wert für einen perfekten Kristall, d.h., der Unterschied rührt von der Unvollkommenheit der Nickel-Einkristalle her.

Die Auflösung wurde mit perfekten Silizium-Einkristallen getestet und erreichte einen Wert von 3×10^{-7} , wobei die gemessene Linienbreite mit der theoretischen nahezu übereinstimmte.

Es wurden deshalb Nickel-Einkristalle verwendet, weil in den nächsten zwei Jahren die thermische Ausdehnung und die Kompressibilität in der Nähe des Curie-Punktes bei 360°C an Nickel untersucht werden soll.

Einige technische Details am Ende: die beiden Öfen besitzen eine Temperaturstabilität von $\pm 2/100$ Grad über mehrere Tage. Der Dopplerantrieb läuft bei einer Frequenz von ca. 50Hz mit einer maximalen Geschwindigkeit von 700mm/s. Gemessen wird die Geschwindigkeit mit einem Laser-Interferometer. Ein Chopper dient zur Verringerung des Untergrunds und zur Trennung von Reflexen verschiedener Ordnungen. Ein Micro-Computer liest die Daten des Vielkanalanalysators auf eine Magnetplatte und führt einen Gaußfit der Meßkurve durch.

Literatur:

- /1/ B.Alefeld, Dissertation TU München, 1968
- /2/ C.G.Darwin, Phil.Mag. 27, 315 (1914)

U. Bonse und A. Rumpf, Institut für Physik, Universität Dortmund

Interferometrische Untersuchung der Ausbreitung thermischer Neutronen im bewegten Medium

Ähnlich wie Photonen erfahren auch thermische Neutronen in bewegter Materie einen Mitführungseffekt. Dieser ist jedoch, da es sich um Materiewellen handelt, quantitativ verschieden von der bekannten Mitführung des Lichtes (H. Fizeau, C.R.Acad.Sci. 33,349 (1.51)). Wesentliche Ursachen für diese Verschiedenheit sind: andere Form der Transformationsgesetze bei Neutronen im Gegensatz zu Photonen sowie spezielle Gestalt der für Neutronen gültigen Dispersionsformel. Infolgedessen tritt z.B. für Neutronen ein Phasenschub nur auf, wenn sich auch die Begrenzungen (Oberflächen) des strömenden Mediums bewegen.

Im Experiment wurde ein neues Neutroneninterferometer benutzt, das rund 5 cm x 5 cm Platz für einen vierflügeligen Rotor besitzt, dessen Flügel sich jeweils paarweise mit entgegengesetzter Geschwindigkeit in den interferierenden Strahlen bewegen. Durch zeitgestaffelte Aufzeichnung der Interferenzkurven konnte der Koeffizient der durch Probenbewegung induzierten Phasenverschiebung auf 1.3% genau bestimmt werden. Der Theoriewert liegt innerhalb des Messfehlers, der im übrigen rund 1 Größenordnung kleiner ist als bei einem Doppelspaltexperiment von A.G.Klein, G.I.Opat, A.Cimmio, A.Zeillinger, W.Treimer und R.Gähler (Phys.Rev.Lett. 46,1981) ..., das mit kalten Neutronen durchgeführt wurde. Transformationsgesetze und Dispersionsrelation wurden somit für thermische Neutronen mit 1.3% bestätigt.

MAGNETISMUS

Nichtlineare Dynamik eindimensionaler Spinsysteme

H.J. Mikeska

Institut für Theoretische Physik

Universität Hannover

Einleitung

Zum Verständnis der Dynamik quasieindimensionaler Magnete ist es nötig, neben den linearen Spinwellen auch nichtlineare Anregungen, insbesondere Solitonen, zu betrachten. Gegenstand unserer theoretischen Untersuchungen sind quasieindimensionale Magnete im äußeren Magnetfeld, die näherungsweise durch den Hamiltonoperator

$$H = -J \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} + A \sum_n (S_n^z)^2 - \mu B \sum_n S_n^x \quad (1)$$

beschrieben werden. Dieses Modell beschreibt den Ferromagneten CsNiF_3 ($J > 0$) sowie den Antiferromagneten TMMC ($J < 0$). Die einfachste Diskussion nichtlinearer Anregungen für diese Systeme erlaubt das Sine-Gordon Modell, das man aus (1) in der klassischen Kontinuumsnäherung sowie unter der Annahme $A \rightarrow \infty$ erhält. Für sehr große Werte der Einionenanisotropie A wird für niedrige Temperaturen die z-Komponente des Spins stark unterdrückt und man kann den Spin durch einen einzigen Freiheitsgrad, nämlich den Winkel in der xy Ebene beschreiben. Diese klassische Sine-Gordon Näherung hat den Vorteil der Einfachheit und ist ausführlich diskutiert [1], sie ist jedoch für die Interpretation vieler Experimente an realen Substanzen nicht ausreichend. Wir berichten im Folgenden über eine Reihe von Arbeiten, die über die Sine-Gordon Näherung hinausgehen.

Out-of-plane-Fluktuationen im klassischen Ferromagneten

Die Abweichungen vom Sine-Gordon Modell bei Berücksichtigung der z-Komponente des Spins zeigen sich zunächst im Solitonenspektrum (Solitonenenergie als Funktion der Geschwindigkeit). In Abb. 1 ist eine numerische Berechnung des Spektrums für verschiedene Werte von $\lambda = 2AS/\mu B$ wiedergegeben [2], der Bereich kleiner

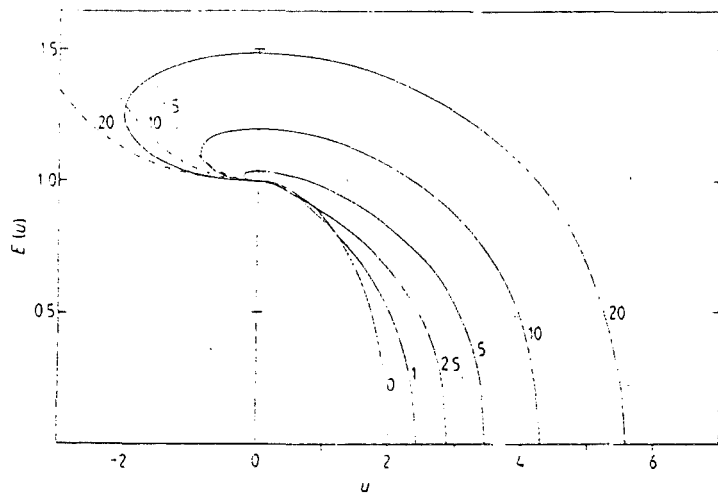


Abb. 1

Solitonenspektrum für
verschiedene Werte von
 $\lambda = 2AS/\mu B$.

Geschwindigkeiten kann auch analytisch beschrieben werden [3]. Ausgehend von den analytischen Ergebnissen sind die Strukturfaktoren und dynamischen Strukturfunktionen berechnet worden [4]. Sämtliche Strukturfunktionen enthalten als Faktor eine gegenüber dem Sine-Gordon Modell erhöhte Solitonendichte, die Strukturfunktion für die z-Komponente des Spins enthält noch einen zusätzlichen Faktor $(1-3/\lambda)^{-1}$. Diese Verstärkung führt zu einer Asymmetrie des Wirkungsquerschnitts für die spin-flip Streuung von Neutronen an CsNiF_3 (Abb. 2), wie sie experimentell beobachtet worden ist [5].

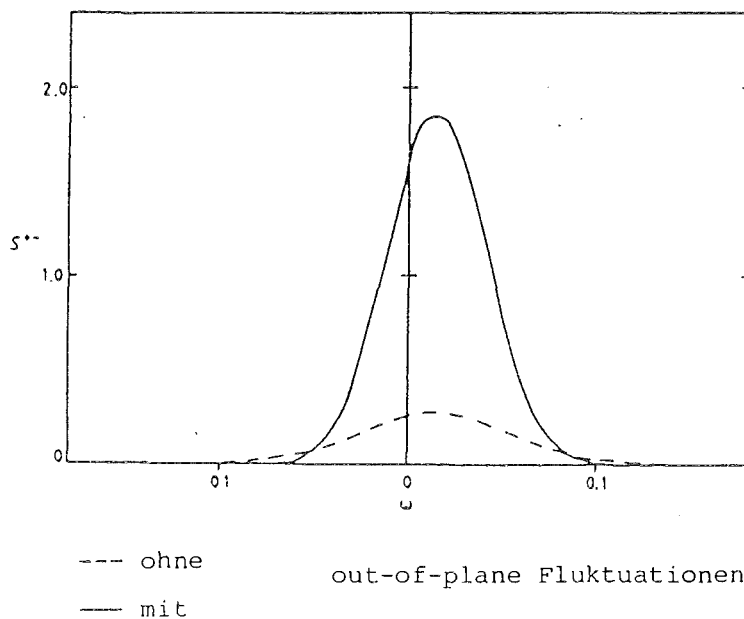


Abb. 2

Solitonenbeitrag zum
Wirkungsquerschnitt
für spin-flip-Streuung

Klassischer Antiferromagnet

Im klassischen eindimensionalen Antiferromagneten nach (1) existieren 2 leichte Ebenen: Die xy-Ebene senkrecht zur harten Spinrichtung S^z und die yz-Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld (spin-flop-Effekt). In beiden Ebenen existieren Solitonen, wobei je nach der Stärke des äußeren Magnetfeldes das xy Soliton ($B < B_c$, $\mu B_c = \sqrt{8AJ} S^z$) bzw. das yz Soliton die niedrigere Ruhenergie hat und damit stabil ist. Untersucht wurde der Übergang zwischen den beiden Solitonentypen, ihre Beiträge zur dynamischen Strukturfunktion sowie ihr Spektrum [6,7]. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Magnetfeldabhängigkeit des Spektrums:

xy-Soliton	$E_{xy}(u=0) = \mu BS$
yz-Soliton	$E_{yz}(u=0) = 2\sqrt{2AJ} S^z$

Der Übergang in der Energie als Funktion des äußeren Magnetfeldes ist vor kurzem in kombinierten Neutronenstreu- und magnetischen Resonanzexperimenten an TMMC beobachtet worden [8] (Abb. 3).

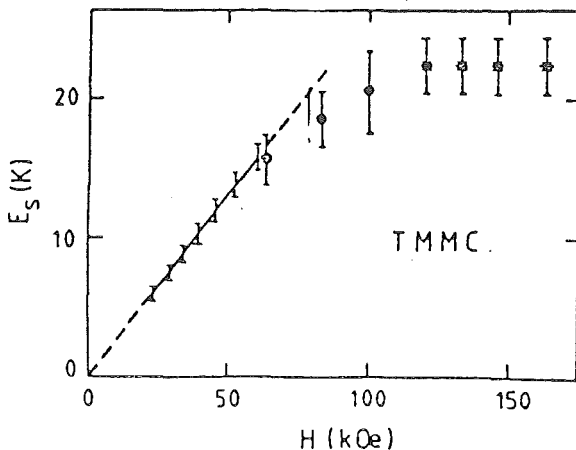


Abb. 3
Solitonenenergie in TMMC

Spezifische Wärme im eindimensionalen Ferromagneten

Die experimentelle Bestimmung des Solitonenbeitrags zur spezifischen Wärme von CsNiF_3 [9] schien lange Zeit mit den Ergebnissen der SolitONENTHEORIE in Widerspruch zu stehen: Nach der klassischen Sine-Gordon Theorie [10] ergibt sich eine zu große spezifische Wärme und diese Diskrepanz wird durch Berücksichtigung der S^z Fluktuationen noch verstärkt [11]. Die Untersuchung der Quanteneffekte auf die spezifische Wärme in der semiklassischen Näherung [7] ergibt jedoch bereits in der Sine-Gordon Beschreibung eine Erniedrigung der spezifischen Wärme unter den experimentellen Wert (Abb. 4). Es erscheint deshalb möglich, daß nach Berücksich-

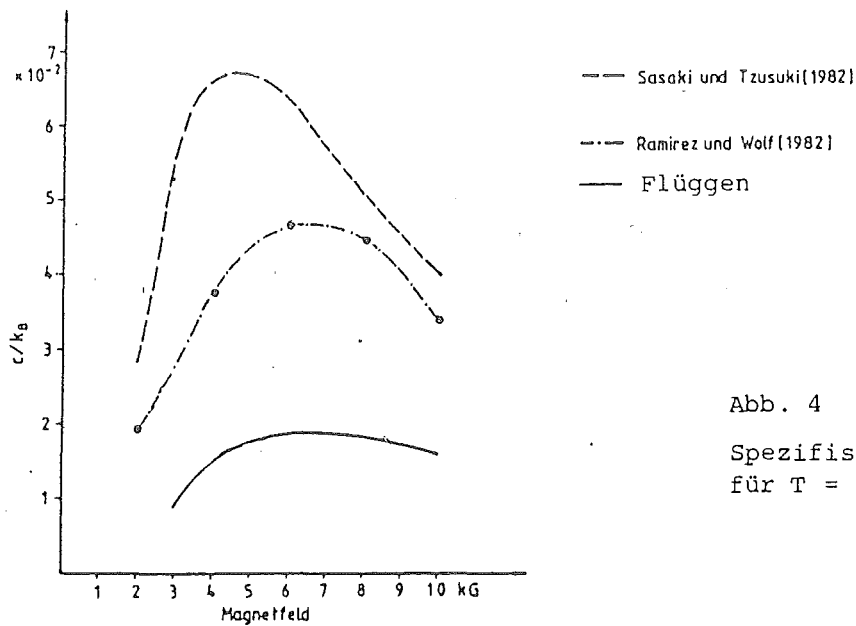


Abb. 4

Spezifische Wärme von CsNiF_3
für $T = 7.25 \text{ K}$

tigung von sowohl S^Z Fluktuationen als auch Quanteneffekten die experimentelle spezifische Wärme befriedigend beschrieben wird.

Solitonen auf dem diskreten Gitter

Um den Einfluß der Kontinuumsnäherung beurteilen zu können, wurden numerische Untersuchungen auf dem diskreten Gitter für die ferromagnetische Kette durchgeführt. Es existieren Solitonen mit zwei verschiedenen Symmetrien. Für größere Magnetfelder ($\mu_B S > 0.5 J S^2$) führt das diskrete Gitter zu einer Instabilität der Solitonen, die dann spontan in Magnonen zerfallen.

Literatur

- 1 H.J. Mikeska, J. Appl. Phys. 52, 1940 (1981)
- 2 K. Osano, J. Phys. C 17, 843 (1984)
- 3 H.J. Mikeska und K. Osano, Z. Phys. B 52, 111 (1983)
- 4 K. Osano, J. Phys. C 17, L511 (1984)
- 5 K. Kakurai, R. Pynn, B. Dorner und M. Steiner, J. Phys. C 17, L123 (1984)
- 6 N. Flüggen und H.J. Mikeska, Solid State Comm. 48, 293 (1983)
- 7 N. Flüggen, Dissertation, Hannover 1984
- 8 J.P. Boucher, preprint (1984)
- 9 A.P. Ramirez und W.P. Wolf, Phys. Rev. Lett. 49, 227 (1982)
- 10 K. Sasaki und T. Tsuzuki, Solid State Comm. 41, 521 (1982)
- 11 M.G. Pini und A. Rettori, Phys. Rev. B 29, 5246 (1984)
- O.G. Mouritsen, H. Jensen und H.C. Fogedby, Phys. Rev. B 30, 498 (1984)

Neutronenstreuung an Isolatorspingläsern

A. Wiedenmann , W. Gunsser , Institut für Physikalische Chemie
der Universität Hamburg

Die Isolatorverbindungen FeMgBO_4 , LuFeMgO_4 und $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$ sind Beispiele für verdünnte magnetische Systeme mit Spinglas-eigenschaften /1-5/. Mit Hilfe der Neutronenstreuung wurde die magnetische Ordnung (Phasendiagramm), die statischen Spinkorrelationsfunktionen und die Spindynamik untersucht.

Durch elastische Neutronenbeugung wurde die Abwesenheit langreichweitiger Ordnung in FeMgBO_4 und LuFeMgO_4 nachgewiesen. Im Thio-spinellsystem $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$ tritt für $x > 0.85$ eine helimagnetische Ordnung unterhalb T_N ($x=1$) = 15.5 K , $T_N(x=0.85)$ = 14 K auf, mit $\vec{k}_1 = [0 \ 0 \ 0.78]$ und $\vec{m}_{k_1} // (001)$. Bei $T_0 = 12$ K tritt ein Phasenübergang erster Ordnung auf, bei dem die helimagnetische Ordnung partiell in zwei kommensurable Strukturen umgewandelt wird : $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ 0]$, $\vec{m}_{k_2} // [1 \ -1 \ 0]$ und $\vec{k}_3 = [1 \ 1/2 \ 0]$ $\vec{m}_{k_3} // [001]$. Die drei Phasen nahezu gleicher Energie resultieren aus der Konkurrenz zwischen ferromagnetischer Kopplungen J_1 und J_3 mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen J_2 .

Aus der Q-Abhängigkeit der diffusen Neutronenstreuung wurde die Natur der magnetischen Nahordnung ermittelt, die in allen Verbindungen weit oberhalb der Spinglastemperatur T_f aufgebaut wird. In FeMgBO_4 führen starke isotrope Spinkorrelationen zu einer eindimensionalen helikoidalen Nahordnung ($\vec{k} = [0.68]$), in LuFeMgO_4 sind anisotrope Korrelationen für eine sinusoidal modulierte 2D-Nahordnung verantwortlich ($\vec{k} = [1/3 \ 1/3]$, $\vec{m} // [001]$) und in $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$ wird im Spinglas-konzentrationbereich $0.5 < x < 0.8$ eine 3D Nahordnung aufgebaut ($\vec{k} \sim [0 \ 0 \ 0.78]$). Die Spinkorrelationsfunktionen sind in FeMgBO_4 und LuFeMgO_4 bereits oberhalb T_f gesättigt, während in $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$ auch unterhalb T_f noch eine Zunahme gefunden wird.

Durch inelastische Neutronenstreuung wurde die Spindynamik in FeMgBO_4 untersucht. Oberhalb $T = 30$ K findet man diffusives Verhalten: Der quasi-elastische magnetische Streubeitrag wird durch eine Lorentzfunktion beschrieben. Die Linienbreite weist ein Minimum bei $Q = k_z$ auf, nimmt quadratisch mit $(Q - k_z)$ und linear mit der Temperatur zu. Dieses Verhalten resultiert aus dem isotropen und eindimensionalen Charakter der Spinkorrelationen.

Unterhalb $T=30\text{K}$ findet man eine drastische Verlangsamung der Spindynamik: Die Linienbreite fällt auf einen konstanten Wert von 0.3 meV ab, die Intensität der quasi-elastischen Linie nimmt kontinuierlich ab, während die elastische Intensität ansteigt. Die Temperaturabhängigkeit des relativen Anstiegs ist zwischen $T=30\text{K}$ und $T=8\text{K}$ vom Auflösungsvermögen der Spektrometer abhängig, was auf eine (schmale) Verteilung der Relaxationszeiten hinweist. Das Maximum der Intensitätszunahme tritt bei dem kritischen Streuvektor $Q=k_z$ auf: Die 1D Nahordnung wird in einem hochfrustrierten 3D Spinglaszustand eingefroren. Durch Neutronen Spin-Echo-spektroskopie wurde der elastische Charakter des Hauptteils der Spins (70 % bei 2K) bestätigt. Für das Spinglasverhalten ist die Konkurrenz der Spinkopplungen verantwortlich. In FeMgBO_4 und in LuFeMgO_4 treten antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der zick-zack Ketten bzw der hexagonalen Doppelschichten miteinander in Wettstreit, während im Thiospinellsystem Spinkopplungen verschiedenen Vorzeichens konkurrieren.

Literatur

- /1/ A. Wiedenmann, P. Burlet, H. Scheuer, W. Gunsser
Sol. St. Comm. 39 (1981) 801
- /2/ A. Wiedenmann, W. Gunsser, J. Rossat-Mignod, O. Evrard
J. M. M. M. 31 (1983) 1442
- /3/ A. Wiedenmann, M. Hamedoun, J. Rossat-Mignod
J. Phys. C (1984)
- /4/ A. Wiedenmann, P. Burlet, W. Gunsser, F. Mezei
J. M. M. 31 (1983) 1395

Magnetische Eigenschaften von intermetallischen Selten-Erd-Al₂
und Seltenen-Erd-Pd₃-Verbindungen

A. Leson, W. Schelp, W. Drewes, H.-G. Purwins

Inst. f. Angew. Physik, Universität Münster

in Zusammenarbeit mit:

G. Eckold, IFF KFA Jülich, Inst. f. Kristallographie, RWTH Aachen

W. Reichardt, Inst. f. Angew. Kernphysik I, KFZ Karlsruhe

Die im bisherigen Verlauf der Förderperiode 1983-85 durchgeführten Arbeiten konzentrierten sich auf Untersuchungen an ferromagnetischen SEAl₂-Verbindungen sowie Messungen an der SEPd₃-Reihe (SE = Seltene Erden). Ziel dieser Untersuchungen ist es, zu einem grundlegenden Verständnis der magnetischen Eigenschaften von SE-Verbindungen zu kommen, und diese mit einem einheitlichen Modell auf atomarer Basis zu erklären.

Auf experimenteller Seite wurde dabei die inelastische Streuung thermischer Neutronen benutzt, um die Dispersion der magnetischen Anregungen sowie der Phononen zu bestimmen. Die Magnetisierung und die magnetokristalline Anisotropie wurden mit einem SQUID-Magnetometer gemessen. Ergänzend dazu wurden magnetfeldabhängige Messungen der spezifischen Wärme durchgeführt.

Im folgenden werden exemplarisch einige der erzielten Resultate vorgestellt.

Einen Schwerpunkt der Untersuchungen bildete die Verbindung HoAl₂. Da in diesem Material sowohl die Kristallfeldparameter als auch die Parameter der magnetischen Austauschwechselwirkung aus Messungen gut bekannt sind¹, wurde die Fragestellung untersucht, inwieweit sich mit diesen Parametern auch die Magnetfeldabhängigkeit der Magnonendispersion beschreiben läßt. Im Bild 1 ist dazu die mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessene Magnonendispersion in einem äußeren Feld von 5 Tesla dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben sowohl die

Messungen als auch die angepassten Rechnungen² ohne äußeres Feld, während die gestrichelten Kurven die Rechnungen mit einem äußeren Magnetfeld wiedergeben. Mit den gleichen Parametern läßt sich auch die Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme beschreiben, die in Bild 2 aufgetragen ist³. Die Messung der Magnetisierung und der magnetokristallinen Anisotropie sowie der spezifischen Wärme von ErAl_2 sind in den Bildern 3 und 4 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven sind die theoretischen Rechnungen. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment für HoAl_2 und ErAl_2 zeigt, daß ein gutes Verständnis der magnetischen Eigenschaften der SEAl_2 möglich ist.

Kleinere Diskrepanzen, die bei der Beschreibung der Magnonen-dispersion in PrAl_2 auftreten⁴, lassen sich vermutlich auf eine Magnon-Phonon-Wechselwirkung zurückführen. Deshalb wurde damit begonnen, die Phononendispersion mit inelastischer Neutronenstreuung zu messen. Die Ergebnisse bei Raumtemperatur sind in Bild 5 dargestellt⁵. Weitere Experimente in Richtung tieferer Temperaturen, die Anomalien in der Phononendispersion erwarten lassen, sind geplant.

Ein Vergleich der bisher bestimmten Parameter der ferromagnetischen SEAl_2 -Verbindungen zeigt zudem ein systematisches Verhalten. Die reduzierten Kristallfeldparameter (Bild 8) haben alle das gleiche Vorzeichen und annähernd die gleiche Größe⁶. Auch die Austauschparameter¹ (Bild 7) sind qualitativ sehr ähnlich, wenn sie mit der Curietemperatur skaliert werden. Die verbleibenden Differenzen sind vermutlich auf Unterschiede in der Bandstruktur zurückzuführen.

Ebenfalls mit einem Modell, das zwei Kristallfeldparameter und eine Austauschkonstante enthält, lassen sich die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen an PrPd_3 erklären⁷. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß PrPd_3 erstmals in einkristalliner Form hergestellt wurde (Bild 6).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es möglich ist, wesentliche magnetische Eigenschaften von SE-Verbindungen mit einem

einheitlichen Modell auf atomarer Basis zu beschreiben. Weitere Untersuchungen zur Systematik der Parameter in den SEPd_3 -Verbindungen sowie zur Erklärung der Systematik in den SEAl_2 -Verbindungen stellen wesentliche Schritte zur mikroskopischen und quantitativen Beschreibung des Magnetismus von Materialien mit stark lokalisierten Elektronen dar.

Literaturverzeichnis

- 1) Schelp W., Leson A., Drewes W., Purwins H.-G., Grimm H.:
Z. Phys. B - Condensed Matter, 51, 41 (1983)
- 2) Buyers W. J. L.: AIP Conference Proc. 24, 27 (1974);
Klenin M., Peschel I.: Phys. Kondens. Mater. 16, 219 (1973);
Houmann J. G., Bak P., Purwins H.-G., Walker E.:
J. Phys. C: Solid State Physics, 7, 2691 (1974)
- 3) Schelp W., Drewes W., Purwins H.-G., Eckold G.:
Solid State Commun., (to be published)
- 4) Holden T. M., Buyers W. J. L., Svensson E. C., Purwins H.-G.:
in: Crystal Field Effects in Metals and Alloys, Ed. Furrer
A., Plenum Press New York, 189 (1977)
- 5) Reichardt W., Leson A., Purwins H.-G.:
Solid State Commun., (to be published)
- 6) Evers A., Alke A., Leson A., Kohake D., Purwins H.-G.:
J. Phys. C: Solid State Physics, 15, 2459 (1982)
- 7) Drewes W., Leson A., Schelp W., Bömken K., Purwins H.-G.:
Physica B, (to be published)

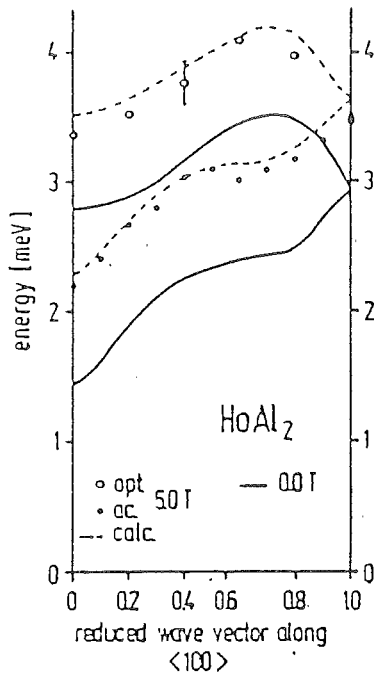


Bild 1: Magnonendispersion von HoAl_2 im Magnetfeld bei 4.2 K.

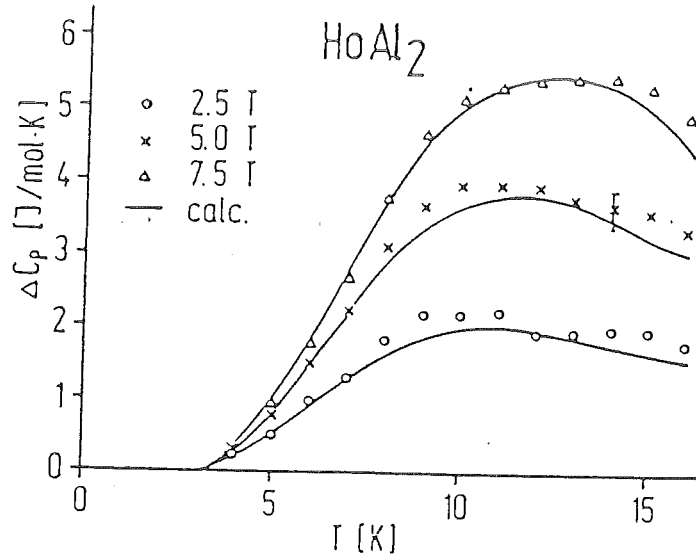


Bild 2: Experimentelle und theoretische Kurven der spezifischen Wärme von HoAl_2 abzüglich der Nullfeldmessung in der Symmetrierichtung $\langle 110 \rangle$.

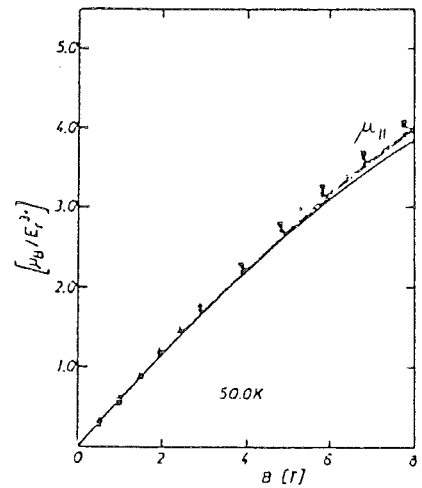
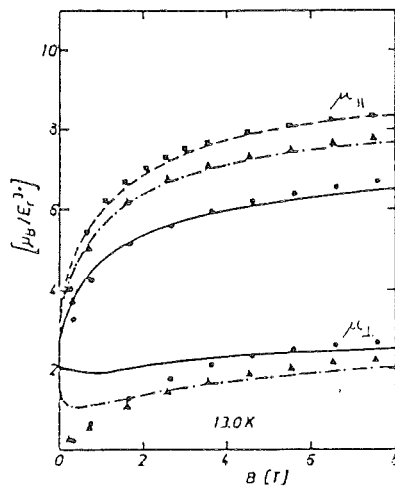
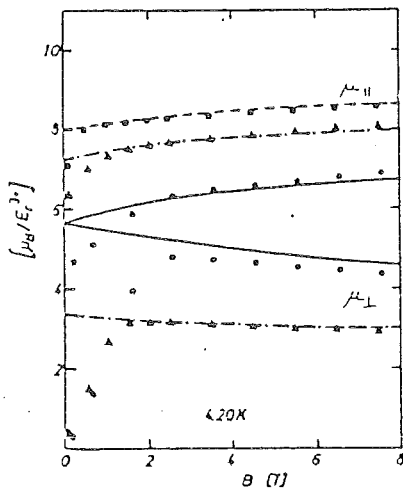


Bild 3: Magnetisches Moment von ErAl_2 parallel ($\mu_{||}$) und senkrecht (μ_{\perp}) zum angelegten Magnetfeld \vec{B} entlang den kristallographischen Richtungen $\langle 111 \rangle$ (\square ---), $\langle 110 \rangle$ (\triangle -.-) und $\langle 100 \rangle$ (\bullet —).

Die Punkte stellen die Messungen, die Linien theoretische Rechnungen dar.

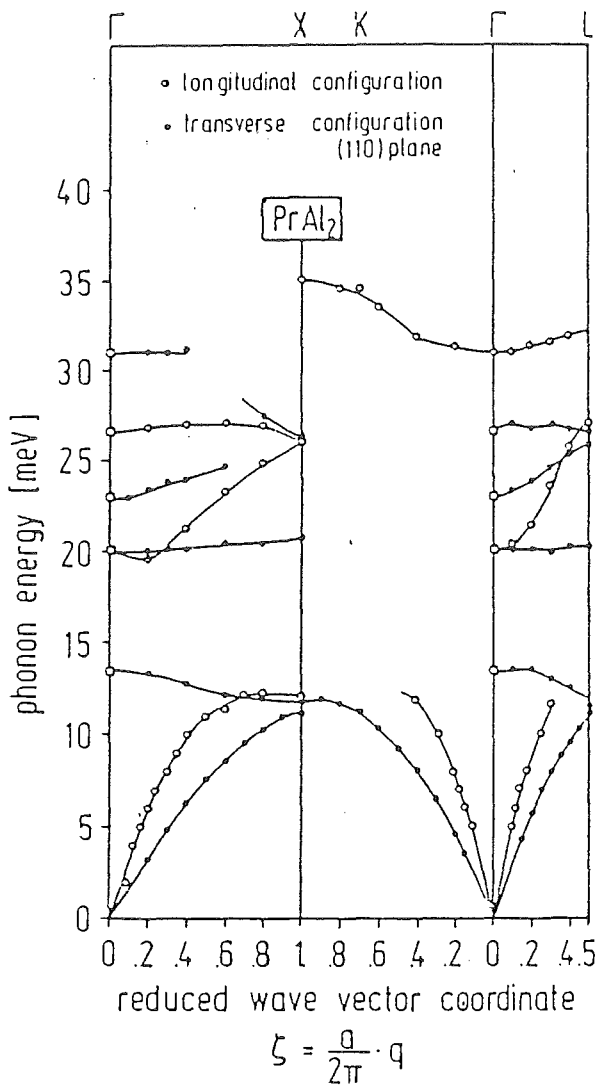


Bild 5: Phononendispersion in PrAl₂ bei Raumtemperatur entlang den Hauptsymmetrierichtungen.

Bild 6: Magnetisches Moment von PrPd₃ parallel zum angelegten Magnetfeld \vec{B} entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Punkte stellen Messungen, die Linien theoretische Rechnungen dar.

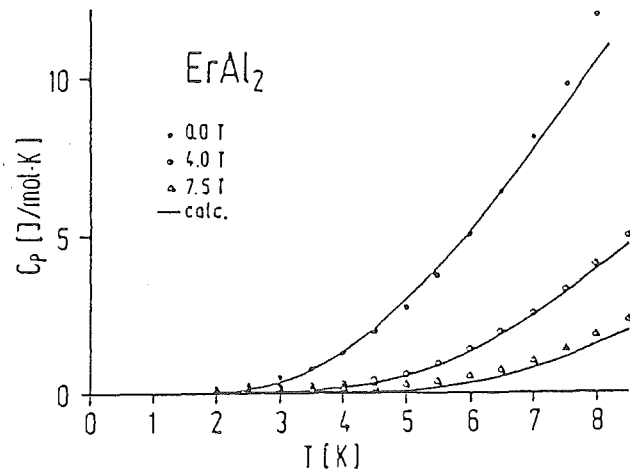
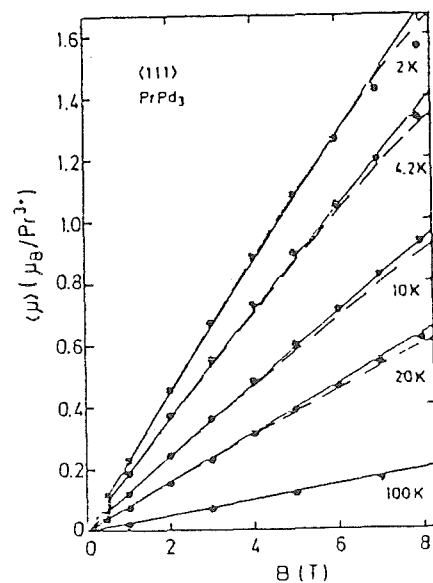


Bild 4: Meßpunkte und theoretische Kurven der spezifischen Wärme von ErAl₂ im Magnetfeld \vec{B} entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung.



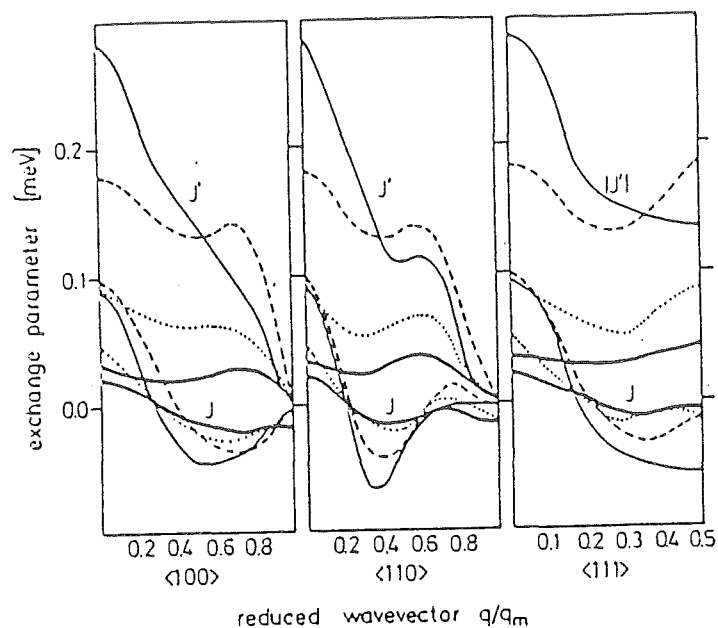


Bild 7: Austauschparameter $J(q)$ und $J'(q)$ für die drei Symmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. HoAl_2 (—), NdAl_2 (—), TbAl_2 (----) und DyAl_2 (.....).

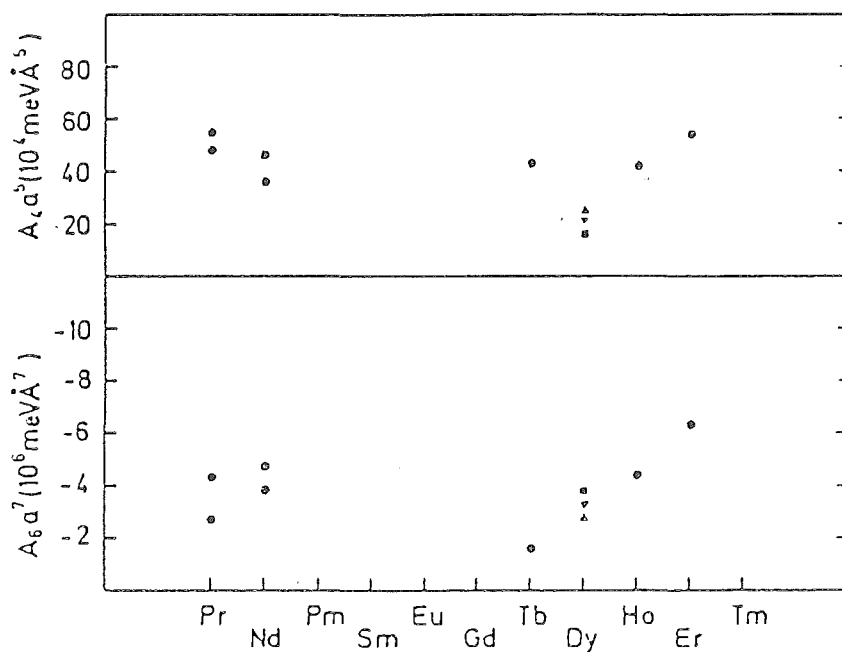


Bild 8: Reduzierte Kristallfeldparameter für verschiedene ferromagnetische SEAl_2 -Verbindungen.

Untersuchungen an $\text{Rb}_2(\text{Mn,Cr})\text{Cl}_4$ -Mischkristallen

W. Kullmann^{a)}, T. Grieb^{a)}, K. Strobel^{a)}, H. Rauh^{a)}, R. Geick^{a)},
W. Treutmann^{b)}, E. Naumann^{c)}, G. Heger^{c)}, S. Higgins^{d)}, R. A. Cowley^{d)} und
D. Paul^{e)}

a) Physikalisches Institut der Universität Würzburg

b) Institut für Mineralogie der Universität Marburg

c) Inst. Angew. Kernphysik I, Kernforschungszentrum Karlsruhe

d) Department of Physics, University of Edinburgh

e) Institut Laue-Langevin, Grenoble

Das besondere wissenschaftliche Interesse an dem Mischkristallsystem $\text{Rb}_2\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cl}_4$ rührt daher, daß es sich hier um eine Mischung aus einem Antiferromagneten (Rb_2MnCl_4) /1/ und einem Ferromagneten (Rb_2CrCl_4) /2/ handelt. Daher gibt es hier neben der konkurrierenden Anisotropieenergie (Rb_2MnCl_4 = easy-axis-Typ, Rb_2CrCl_4 = easy-plane-Typ) eine konkurrierende Austauschwechselwirkung. Mittels Neutronenbeugung wurde das magnetische Phasendiagramm dieses Mischkristallsystems von Münnighoff et al. /3,4/ untersucht. Ihre Ergebnisse zeigen ferromagnetische Ordnung auf der Cr-reichen Seite und 2 Typen von antiferromagnetischer Ordnung auf der Mn-reichen Seite. Im mittleren Konzentrationsbereich wurde Spinglas-Verhalten gefunden/5,6/. Die Austauschwechselwirkung zwischen Mn^{2+} und Cr^{2+} ist als antiferromagnetisch anzusehen, und ein Wert für die Stärke der Kopplung wurde aus optischen Absorptionsuntersuchungen ermittelt /7/.

Die ersten Untersuchungen von Münnighoff et al. /3,4/ an $\text{Rb}_2\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cl}_4$ über das magnetische Verhalten im gesamten Mischkristallbereich wurden inzwischen ergänzt durch Untersuchungen der magnetischen Struktur mittels magnetischer Resonanz /8,9,10/. Insbesondere die für eine ganze Reihe von Konzentrationen durchgeführten Untersuchungen von Grieb et al. /10/ geben nicht nur Informationen über die kollektiven Anregungen bei $q = 0$ sondern auch über die magnetische Ordnung, da die magnetischen Resonanzmessungen für verschiedene Orientierungen des statischen Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen durchgeführt wurden (vgl. insbesondere Fig. 2 und 3 in der

Arbeit von Geick et al. /10/). Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich zum Teil in einfacher qualitativer Weise durch Vergleich mit den charakteristischen Resultaten magnetischer Resonanz an verschiedenen Typen magnetisch ordnender Materialien interpretieren. Diese Art der Analyse hat jedoch ihre Grenzen, und eine umfassendere Analyse muß von Modellbetrachtungen ausgehen. Als einen ersten Schritt in dieser Richtung wurden mittels eines "virtual crystal model" die Gleichgewichtslagen der Spins (magnetische Ordnung) als Funktion der Konzentration x und des äußeren Magnetfeldes berechnet. Im Modell werden die Austauschwechselwirkungen zwischen Mn^{2+} und Mn^{2+} , Cr^{2+} und Cr^{2+} sowie zwischen Mn^{2+} und Cr^{2+} berücksichtigt. Weiter gehen die Anisotropiefelder für beide Ionensorten sowie die Zeemanenergie im äußeren Magnetfeld ein. Die Gleichgewichtslagen werden mittels Computer durch Minimalisierung der Energiedichte des Systems ermittelt (vgl. Fig. 1). Die die Gleichgewichtslagen symbolisierenden Pfeile sind dabei als Einheitsvektoren anzusehen und spiegeln nicht die entsprechend der Konzentration und der unterschiedlichen Spinwerte unterschiedlichen Teilmagnetisierungen wider. Aus Platzgründen können hier nicht alle Details von Fig. 1 diskutiert werden. Ein interessanter Punkt ist das Verhalten bei $H = 0$. Ausgehend von einem "easy-plane"-Ferromagneten bei $x = 0$ tritt bei Hinzule-

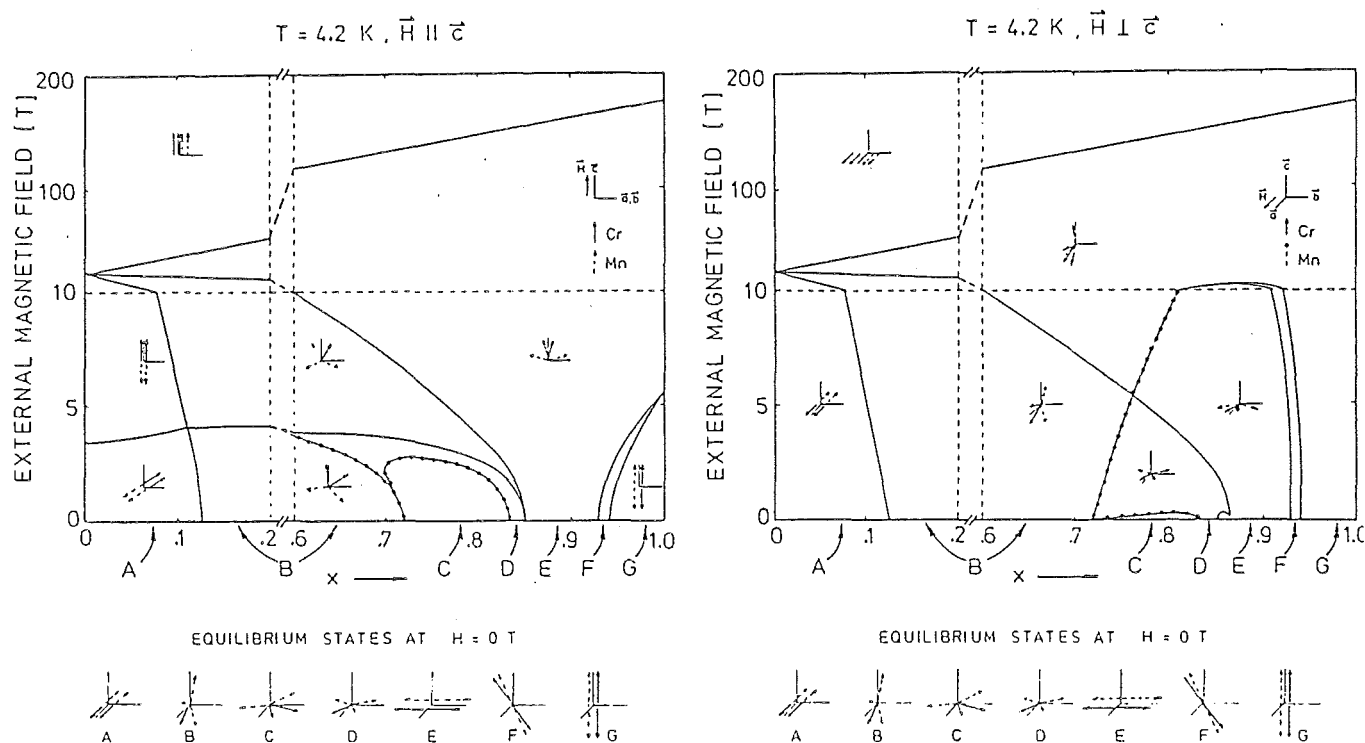


Fig.1: Phasendiagramm $\text{Rb}_2\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cl}_4$

gieren von Mn^{2+} ab $x = 0.12$ zusätzlich eine antiferromagnetische Komponente auf, wobei mit wachsendem x der ferromagnetische Anteil ab- und der antiferromagnetische zunimmt, bis ab ca. $x = 0.6$ letzterer überwiegt. Für $0.85 \leq x \leq 0.93$ entspricht die Ordnung einem "easy-plane"-Antiferromagneten, für $0.93 \leq x \leq 0.94$ einer "oblique"-antiferromagnetischen Phase /11/ und schließlich für $0.94 \leq x \leq 1$ einem "easy-axis"-Antiferromagneten. Alle diese theoretischen Ergebnisse sind in völligem Einklang mit den bekannten experimentellen Daten /8,9,10/. Beispielsweise erklärt das Auftreten einer "oblique"-antiferromagnetischen Phase die Breite des Spinflop-Übergangs bei den entsprechenden Mischkristallkonzentrationen /10/.

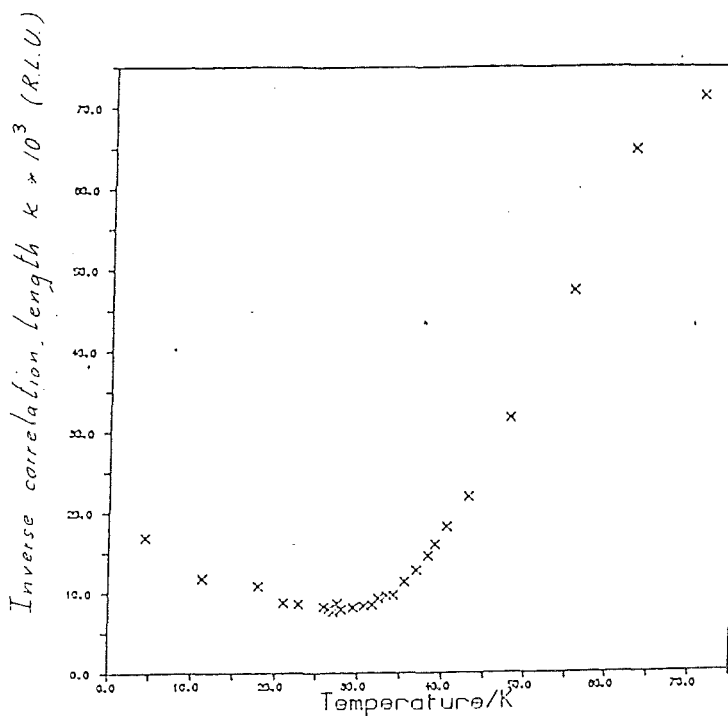


Fig.2: Das Inverse K der Korrelationslänge von $\text{Rb}_2\text{Mn}_{0.754}\text{Cr}_{0.246}\text{Cl}_4$

diesem Mischkristall vor (vgl. Fig. 2). Überraschend ist, daß das Inverse K der Korrelationslänge bei der Übergangstemperatur nicht kleiner ist und bei Temperaturen darunter nicht wieder stärker ansteigt. Die Ursachen für dieses Verhalten müssen noch geklärt werden.

Umfangreichere Untersuchungen mittels Neutronenstreuung liegen bis jetzt nur für eine Konzentration, nämlich $x = 0.754$ (ca. 24 % Cr^{2+}) vor. Die Ergebnisse sind konsistent mit einem "easy-plane"-Antiferromagneten. Es ist bis jetzt noch unklar, ob die aus den Ergebnissen magnetischer Resonanz und aus den Modellrechnungen sich ergebende ferromagnetische Komponente auch aus den Intensitäten der elastischen Neutronenstreuung erschlossen werden können. Weiter liegen erste Ergebnisse für zweidimensionale Korrelationen in

Literaturverzeichnis

- /1/ B. Schröder, V. Wagner, N. Lehner, K. M. Kesharwani und R. Geick;
phys. stat. sol. (b) 97, 501 (1978)
- /2/ M. T. Hutchings , J. Als-Nielsen, P. A. Lindgard und P. J. Walker; J.
Phys. C14, 5327 (1981)
- /3/ G. Münnighoff, Dissertation Marburg (1980)
- /4/ G. Münnighoff, W. Kurtz, W. Treutmann, E. Hellner, G. Heger, N.
Lehner und D. Reinen; Sol. St. Comm. 40, 571 (1981)
- /5/ N. Kohles, H. Theuerkauf, K. Strobel, R. Geick und W. Treutmann; J.
Phys. C15, L137 (1982)
- /6/ K. Katsumata, T. Nire, M. Tanimoto und H. Yoshizawa; Phys. Rev. B25,
428 (1982)
- /7/ T. E. Wood, P. A. Cox, P. Day und P. J. Walker; J. Phys. C15, L787
(1982)
- /8/ K. Katsumata, J. Tuchendler und M. Tanimoto; Sol. St. Comm. 50, 193
(1984)
- /9/ M. Tanimoto und K. Katsumata; Sol. St. Comm. 50, 445 (1984)
- /10/ T. Grieb, K. Strobel und R. Geick; Sol. St. Comm. 51, 932 (1984)
- /11/ F. Matsubara und S. Inawashiro, J. Phys. Soc. Japan 42, 1259 (1977)

NEUTRONENSTREUUNG IN KRISTALLCHEMIE, MINERALOGIE UND MAGNETISMUS

H. Fuess, H. Erfany, W. Joswig, M. Körfer, W. Lottermoser,
R. Müller, B. P. Schweiß und E. Stuckenschmidt
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Frankfurt

Im Rahmen unseres Vorhabens untersuchen wir Strukturen, Strukturänderungen und Dynamik in Festkörpern. Hier wird über die Magnetstrukturen synthetischer Olivine, über inelastische Neutronenstreuung am natürlichen Zeolith Harmotom und über die Untersuchung eines strukturellen Phasenübergangs an $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ berichtet.

Die Silikate der 3d-Elemente Mn, Fe, und Co mit Olivinstruktur ordnen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch. Magnetisierungsmessungen [1,2] und Neutronenbeugung an Einkristallen gaben Aufschluß über die Spinstruktur. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung zeigt, daß für Fe_2SiO_4 und Co_2SiO_4 im gesamten Temperaturbereich unterhalb der Ordnungstemperatur T_N Spinkantung vorliegt, während Mn_2SiO_4 eine kollineare antiferromagnetische Struktur unterhalb T_N aufweist. Hier tritt erst bei tiefer Temperatur ein Abweichen der Spins aus der kollinearen Richtung auf. Die Spinkantung tritt in allen Verbindungen nur für die kristallographische Lage 4a (lokale Symmetrie $\bar{1}$) auf, die Spins in 4c (Symmetrie m) sind in jedem Fall kollinear.

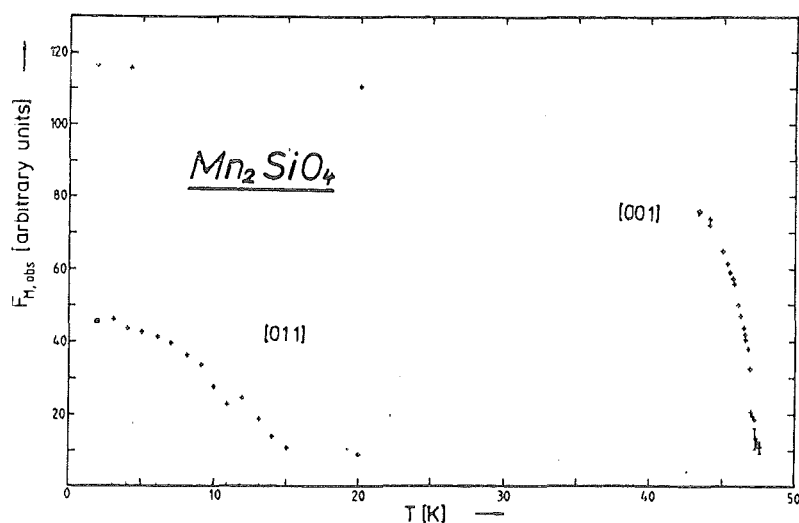


Fig. 1 Temperaturverlauf der magnetischen Reflexe 001 (kollinear) und 011 (Kantung für Mn_2SiO_4)

Der magnetische Reflex 011, der auf Spinkantung zurückzuführen ist, verschwindet bei Mn_2SiO_4 bei $T \approx 20\text{K}$ (Fig.1). Durch die Analyse vollständiger Datensätze magnetischer Strukturfaktoren ließen sich die magnetischen Momente der Kationen verfeinern. In die Berechnung wurde der Bahnanteil des magnetischen Moments einbezogen, der sich durch eine Dipolapproximation beschreiben läßt. Es zeigte sich dabei, daß die Momente der Kationen in den beiden kristallographischen Lagen deutlich verschieden sind (Tab. 1). Der Bahnanteil ist insbesondere im Fe_2SiO_4 beträchtlich.

Tab. 1 Ordnungstemperaturen, magnetische Momente und Kantungswinkel in den Olivinen

T_N [K]	Mn_2SiO_4 48		Fe_2SiO_4 65		Co_2SiO_4 49	
Temp. [K]	4.2	20	10	35	4.2	20
Lage(4c)						
Spinr.	$\parallel \vec{a}$		$\parallel \vec{b}$		$\parallel \vec{b}$	
$\mu_{\text{tot}} [\mu_B]$	4.56(4)	4.27(3)	5.17(9)	4.97(9)	3.87(4)	3.64(19)
$\mu_{\text{spin}} [\mu_B]$	4.56(4)	4.27(3)	3.96(16)	3.97(16)	3.60(41)	3.32(21)
Lage(4a)						
μ_{tot}	3.82(7)	2.67(4)	4.30(11)	2.72(13)	3.59(30)	4.36(18)
μ_{spin}	3.82(7)	2.67(4)	4.07(11)	2.72(19)	3.94(30)	3.65(18)
$\cos(\mu, \vec{a})$.753(8)	.991(9)	.284(23)	.236(35)	.241(22)	.264(13)
$\cos(\mu, \vec{b})$.650(20)	.070(30)	.765(9)	.902(20)	.962(78)	.957(38)
$\cos(\mu, \vec{c})$.080(20)	.110(40)	.577(22)	.362(66)	.117(20)	.121(13)

Die Analyse von Mößbauerspektren [3] an Fe_2SiO_4 (Fig.2) durch Kleinste-Quadrate - Verfeinerung zeigte, daß auch die lokalen Magnetfelder beträchtliche Unterschiede aufweisen (Tab.2). Die Analyse wurde mit Ausgleichsrechnungen durchgeführt, bei denen neben der Quadrupolaufspaltung und den lokalen Magnetfeldern auch die Richtung der Magnetfelder als Parameter in die berechneten Spektren eingesetzt und angepaßt wurden. Um die beträchtliche Temperaturabhängigkeit genauer zu bestimmen, sind noch weitere Spektren bei mehreren Temperaturen vermessen worden.

Tab. 2 Ergebnisse der Mößbaueruntersuchungen an Fe_2SiO_4

	Spektrum A Lage (4a)		Spektrum B Lage (4c)	
T [K]	5.5	40	5.5	40
Quadrupolauf. Δ [mm/sec]	3.09	3.08(1)	3.04(1)	3.01(1)
lokales Feld H(o) [KOe]	320.1(4)	151.9(4)	116.5(4)	72.4(4)
Asymm. Param. η	0.19(1)	0.26(1)	0.75(2)	0.83(3)
Lage v. H(o) rel. z. $\left. \begin{array}{l} \theta [^\circ] \\ \phi [^\circ] \end{array} \right\}$	73.73(4)	73.31(6)	6.2(1.1)	8.4(1.9)
Feldgradienten	<90	<90	~70	~0

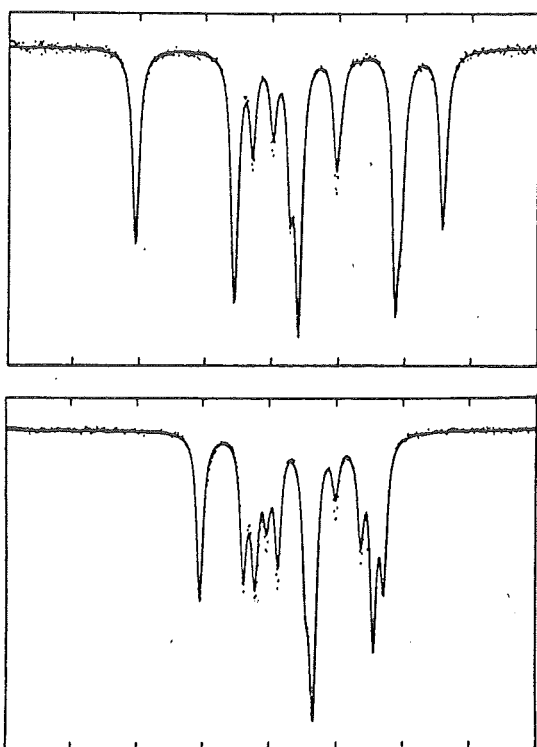
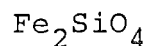


Fig. 2 Mößbauerspektren



Oben: 5.5K;

Unten: 40K.

Die Linien sind Fitkurven, bei denen u.a. der Wert d. lokalen Feldes u. die Lage d. elektr. Feldgradienten als Parameter angepaßt wurden.

Inelastische Neutronenstreuung haben wir in zwei Bereichen eingesetzt. Einmal untersuchen wir die Anordnung und Beweglichkeit der Wassermoleküle im Zeolith Harmotom $\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, zum anderen den strukturellen Phasenübergang in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$, der mit einem Verlust der Ferroelektrizität verbunden ist. Harmotom enthält in den Hohlräumen des Aluminosilikatgerüsts Wasser in unterschiedlichen Zuständen: Vier H_2O sind an je ein Ba^{2+} gebunden, die restlichen vier zeigen eine erhebliche Beweglichkeit. Röntgenbeugung bei Raumtemperatur und 100K erlaubte es, die Sauerstoffatome aller Wassermoleküle zu lokalisieren. Eine Neutronenbeugung bei Raumtemperatur gab keinen eindeutigen Aufschluß über die

Wasserstoffpositionen. Das dynamische Verhalten der Wassermoleküle wurde mit inelastischen Neutronenstreuexperimenten (Flugzeitspektrometer SV5, KFA Jülich und IN5 am ILL) bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichem Wassergehalt gemessen [4]. Fig. 3 zeigt Spektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, wobei in Fig. 3a das Spektrum für die an Ba^{2+} gebundenen H_2O -Moleküle dargestellt ist, während Fig. 3b für die beweglichen Wassermoleküle charakteristisch ist.

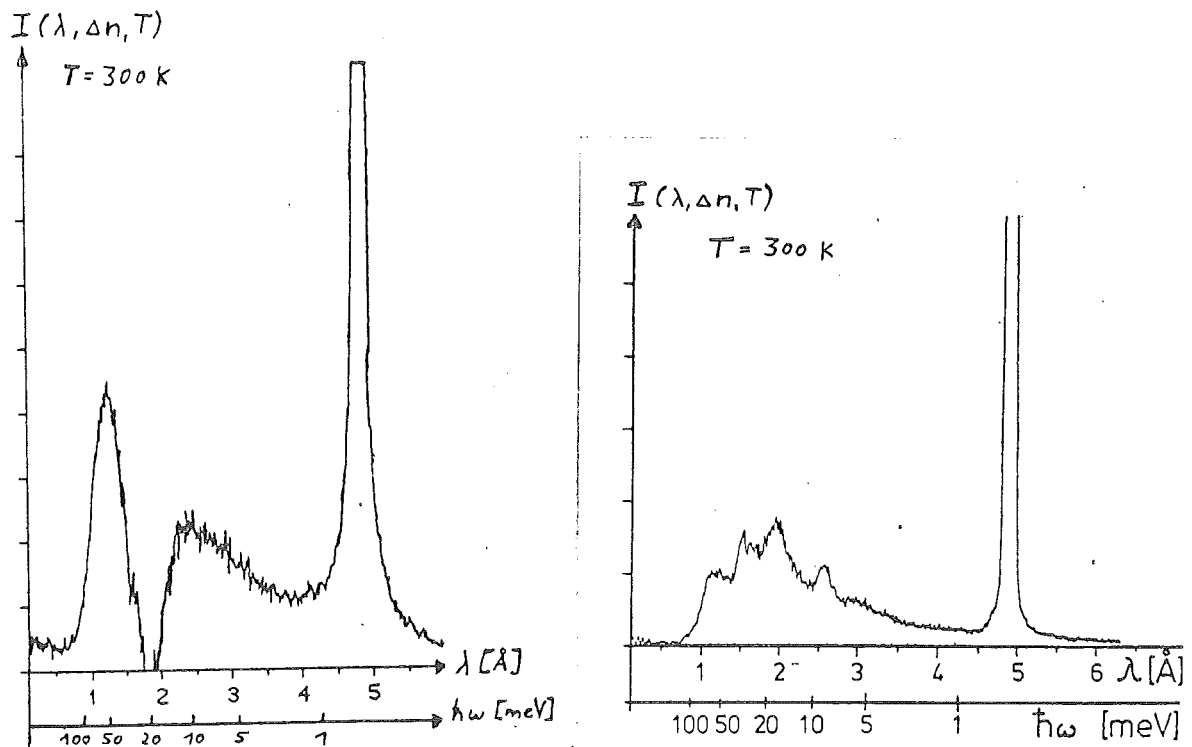


Fig.: 3a) Flugzeitspektrum von 1-2 der an Ba^{2+} gebundenen Wassermoleküle(links); 3b) das durch Differenzbildung erhaltene Flugzeitspektrum von 2-3 der relativ frei beweglichen Wassermoleküle (rechts).

Ein struktureller Phasenübergang von einer ferroelektrischen Raumtemperatur - (P3_2) zu einer paraelektrischen Hochtemperaturphase (C2) wurde an $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ durch Messung der Dielektrizitätskonstanten, der Doppelbrechung und durch thermische Analyse beobachtet [5]. Die Kristallstruktur der beiden Phasen ließ sich durch Röntgenbeugung bestimmen (Fig.4). Die Dynamik des Phasenübergangs wird durch spektroskopische Methoden (Raman, NMR, NQR) und durch inelastische Neutronenstreuung untersucht.

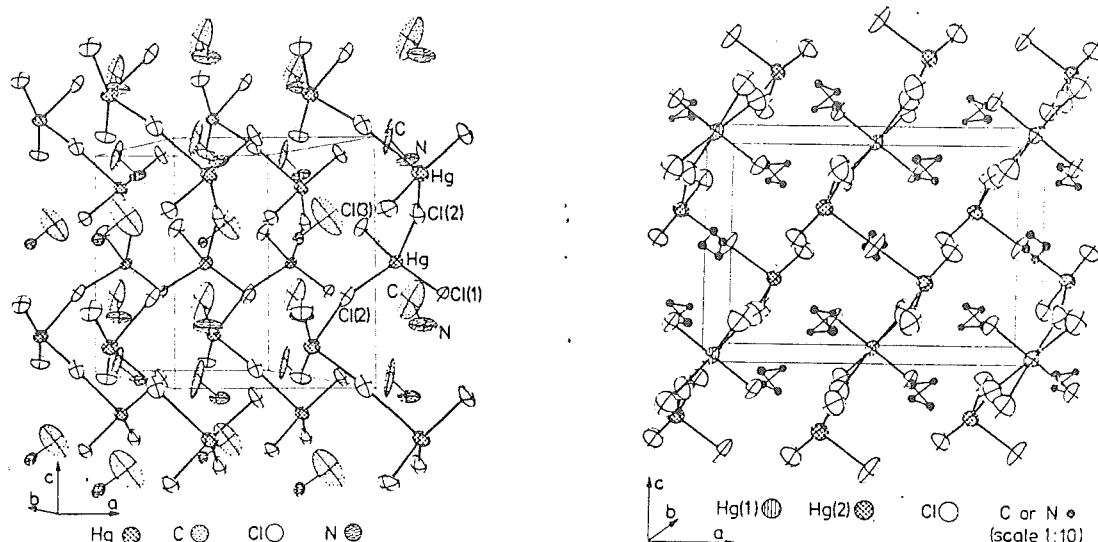


Fig.4: Die Struktur der ferroelektrischen Raumtemperaturphase (links) und der paraelektrischen Hochtemperaturphase (rechts). In der Hochtemperaturstruktur sind die C und N-Atome nur mit 1/10 ihrer Ausdehnung dargestellt.

Flugzeitspektren vom SV 22 Spektrometer in Jülich zeigen deutliche Unterschiede zwischen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ und $\text{CD}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ (Fig.5) bei 10K. Ebenso konnten Differenzen zwischen den beiden Phasen beobachtet werden. Die Auswertung ist allerdings noch nicht abgeschlossen.

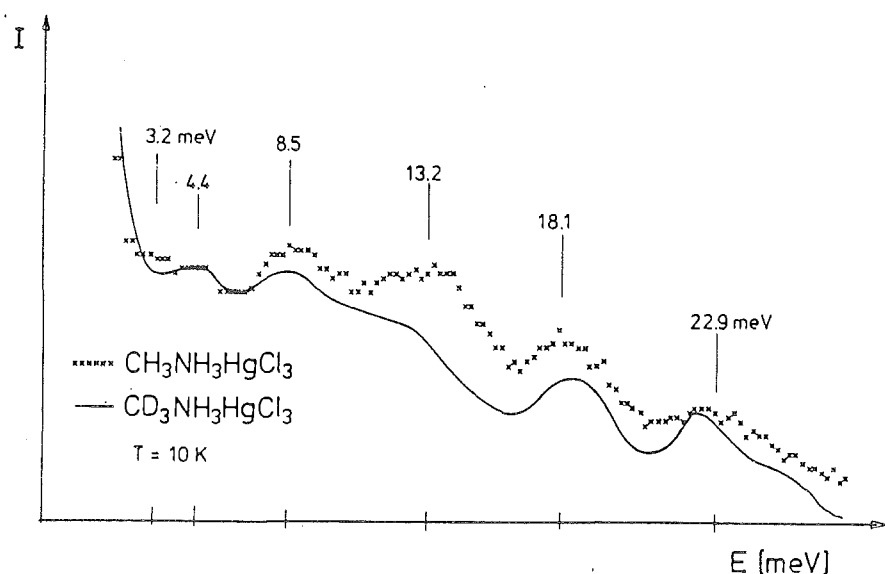


Fig.5 Flugzeit-spektren(Energie-gewinn) von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ und teilweise deuteriertem $\text{CD}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ bei 10K

Unsere Gruppe betreibt seit 1982 das Vierkreisdiffraktometer P32 (früher FR2-Reaktor der KfK) am Reaktor Siloë des CENG, Grenoble.

Der primäre Neutronenstrahl wird gemeinsam mit einem Dreischsengerät der französischen Gruppe des CENG genutzt. Zwei Wellenlängen ($\lambda = 0.948\text{\AA}$ und $\lambda = 1.18\text{\AA}$) sind gegenwärtig verfügbar. Der Fluß der Probe beträgt $4 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (bei 1.18\AA). Als Zusatzgerät stehen ein einstufiger Displex-Kryostat ($50 < T < 290\text{K}$) und ein Ofen ($300 < T < 1170\text{K}$) zur Verfügung. In Zusammenarbeit mit dem Kernforschungszentrum Grenoble wird ein dreistufiger Kryostat mit geschlossenem Kühlkreislauf für die Eulerwiege entwickelt, der Temperaturen bis 4.2K erlauben soll. Die Meßzeit wird je zur Hälfte von der Universität Frankfurt und vom CENG genutzt. Die bisherigen Arbeiten betreffen u. a. die Lokalisierung von Wasser in Zeolithen und Alaunen, von Kationenverteilungen in Mineralen und Lokalisierung von Wasserstoffen in Schichtsilikaten und metallorganischen Verbindungen.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Olivine besteht eine enge Zusammenarbeit mit der Universität Marburg (Prof. Dr. E. Hellner, Dr. W. Treutmann)

- [1] R. Müller, H. Fuess und P. J. Brown
Journ. de Physique 12/43, 249-253 (1982)
- [2] K. Wacker, W. Treutmann, E. Hellner, W. Reimers, S. Hosoya
Fortschr. d. Miner. 62, Beiheft 1, 253-254 (1984)
- [3] G. Amthauer, H. Fuess, S. Hafner und W. Lottermoser
Acta Cryst. Suppl. C40, 259 (1984)
- [4] R. Stockmeyer, E. Stuckenschmidt und H. Fuess
6th International Zeolite Conf. Reno, USA (1983)
- [5] M. Körfer, H. Fuess und J. W. Bats
Acta Cryst. Suppl. C40, 134 (1984)

Kleinwinkel- und Rückstreuung an magnetisch geordneten Strukturen

W. v. Hörsten, R. Anders, T. Faißt, P. Kournettas, K. Stierstadt
Sektion Physik der Universität München

Der Bericht umfaßt drei verschiedene Arbeiten:

Kleinwinkelstreuung an Co-Ausscheidungen in Cu, Versetzungs-
streuung an Nickel und Rückstreuung zur Messung kritischer
Materialeigenschaften von Nickel. Die beiden ersten Arbeiten
sind abgeschlossen, zur dritten sind Wiederaufbau und
Probelauf des Rückstreudiffraktometers am FRM in Garching
beendet.

I. Teilchenform und Größe von Co-Ausscheidungen in Cu- Einkristallen /1, 2/

In 8 Cu-Einkristallkugeln von 20 mm \varnothing , die $(1 \pm 0,15)$
Atomprozent Co in homogener Lösung enthielten, wurden
bei verschiedenen Glühzeiten von 5 bis 40 h und 873 K
Co-Teilchen ausgeschieden. Wahlweise konnte beim Glühen ein
Magnetfeld $(1,5 \cdot 10^6 \text{ A/m})$ in $[100]$ -Richtung angelegt werden.
Neutronenstreuintensitäten wurden dann an der KWS-Anlage
Jülich in den zwei Kristallebenen (100) und $(0\bar{1}1)$ gemessen,
jeweils in Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$, sowie $\langle 111 \rangle$ im zweiten
Fall. Kernstreuung und magnetische Streuung wurden durch ein
Magnetfeld \parallel oder \perp zum Streuvektor voneinander getrennt.
Beide Streuanteile führen zu den gleichen Resultaten:

- Die Co-Teilchen wachsen in Oktaederform mit (sehr kleinen)
Elongationen in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Die Form der Teilchen
ist nach der Anfangsphase ($\lesssim 5$ h) unabhängig von der weiteren
Glühdauer. Ein typisches Achsenverhältnis $\langle 100 \rangle / \langle 110 \rangle$ be-
trägt 1,04.
- Ein Magnetfeld $\parallel [100]$ während des Glühens führt zu einer
zusätzlichen Elongation in dieser Richtung. Die Verlängerung
betrug 4 % gegenüber den anderen $\langle 100 \rangle$ -Achsen senkrecht zum
Magnetfeld.

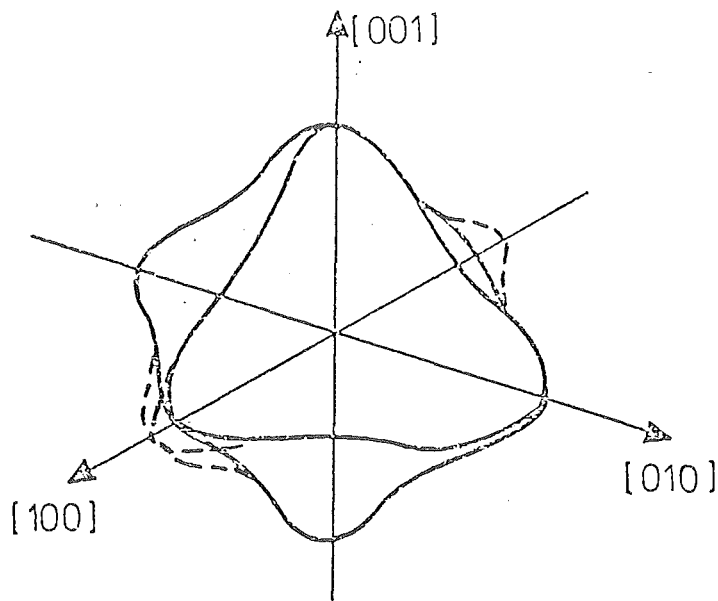


Fig. 1: Oktaederform der Co-Teilchen, schematisch. Gestrichelte Kontur mit Magnetfeld \parallel [100] beim Glühen.

- Die Größe (Durchmesser gemittelt über alle Richtungen) und der mittlere Abstand der Teilchen wachsen mit der Glühdauer entsprechend einer $t^{1/3}$ - Abhängigkeit.

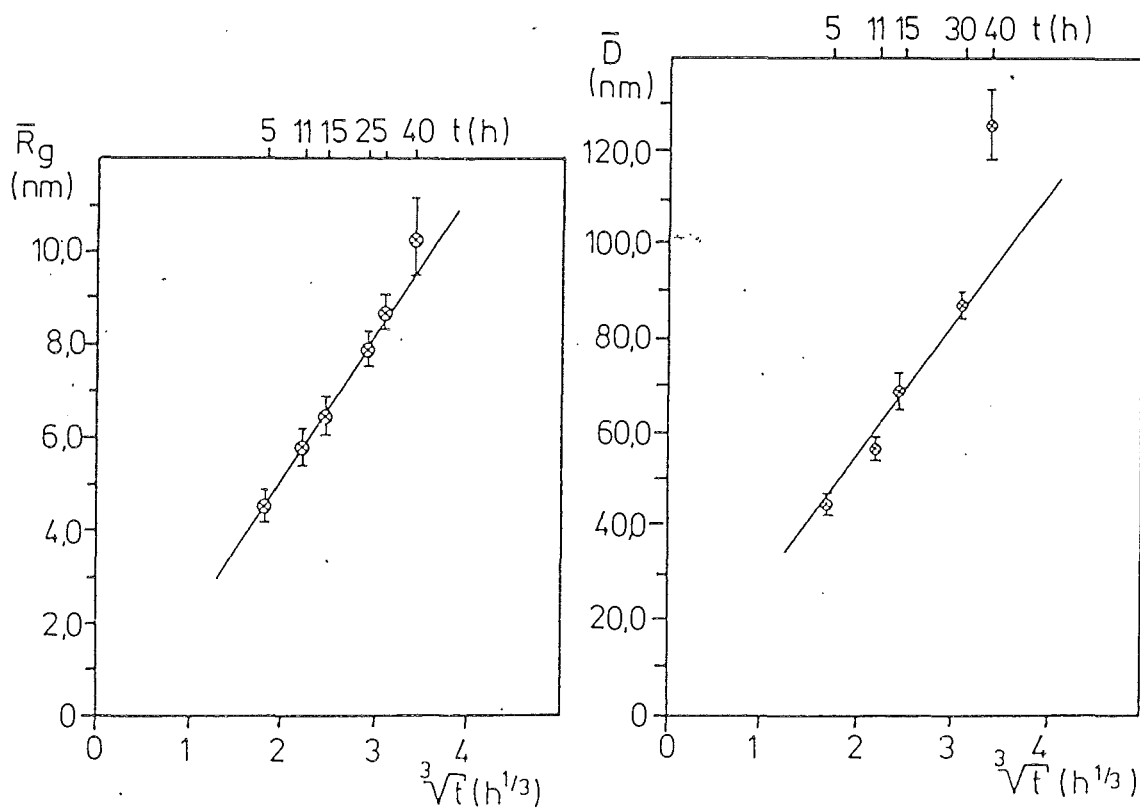


Fig. 2: Mittlerer Streumassenradius \bar{R}_g und mittlerer Teilchenabstand \bar{D} als Funktion der Glühzeit t .

Diese Resultate bieten mehrfache Bezugspunkte zu theoretischen und anderen experimentellen Arbeiten. Vor allem klärt die hier durch Messen in zwei verschiedenen Streuebenen ermittelte Oktaederform eine Reihe von früheren und teilweise weniger eindeutigen Untersuchungen (siehe Ref. in /1/). Die Oktaederform stimmt überein mit Rechnungen zur Richtungsabhängigkeit der elastischen Wechselwirkung von Gitterfehlern im fcc Gitter. /3-5/

Die gemessene Nahordnung mit ihrer Abhängigkeit von der Glühzeit wird ebenfalls in der Theorie bestätigt /6/. Darüber hinaus kann aus der Zeitabhängigkeit der Teilchengröße nach /7/ eine Diffusionskonstante von $(0,87 \pm 0,10) \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ in $\langle 100 \rangle$ -Richtung und $(0,52 \pm 0,10) \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ in $\langle 110 \rangle$ -Richtung berechnet werden, in Übereinstimmung mit Werten in /8/.

Zur Kinetik des Teilchenwachstums lassen sich Arbeiten von Binder et al. /9/ heranziehen. Für die mittleren Wachstumszeiten konnten auch hier die gemessenen Streukurven mit den in der Theorie angegebenen Strukturfaktoren in Einklang gebracht werden.

II. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Versetzungs- streuung in Nickel /10/

An einer Ni-Einkristallkugel von 10 mm \varnothing mit einer Versetzungsdichte von $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (entsprechend plastischer Verformung im Bereich II der Verfestigungskurve) wurde die Kleinwinkelstreuung am ILL in Grenoble und in Jülich gemessen. Eine bestimmte Orientierung der Probe im Streuexperiment hatte sich in früheren Untersuchungen /6/ als optimal für magnetische Versetzungsstreuung erwiesen. Dabei liegt der Burgers-Vektor $\frac{1}{2} [\bar{1}01]$ (in der primären Gleitebene (111)) um 50° gedreht gegen die Strahlachse, beispielsweise in einer horizontalen Ebene. In dieser Ebene kann ebenfalls, rechtwinklig zur Strahlachse, ein Magnetfeld angelegt werden.

Bei äußerem Magnetfeld in Sättigungsfeldstärke ($H_a = 1,7 \cdot 10^6$ A/m) wird die magnetische Versetzungsstreuung unterdrückt, und es resultiert ein Referenzwert für alle sonstigen Streuanteile. Den gesuchten relativen Wert der Versetzungsstreuung liefert dann die Differenz dieses Referenzwertes zur Streuintensität bei einer bestimmten kleineren Feldstärke. Diese kleinere Feldstärke ist ein für jede Temperatur zu bestimmender Wert $H_a(T)$, der zu einer jeweils gleichbleibenden magnetischen Austauschlänge $l(T) = \sqrt{2A/H_a M_s}$ (A Austauschkonstante, M_s Sättigungsmagnetisierung) führt. Im Experiment war $l = 16,5$ nm. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen Raum- und Curietemperatur, das heißt 300 K und 630 K.

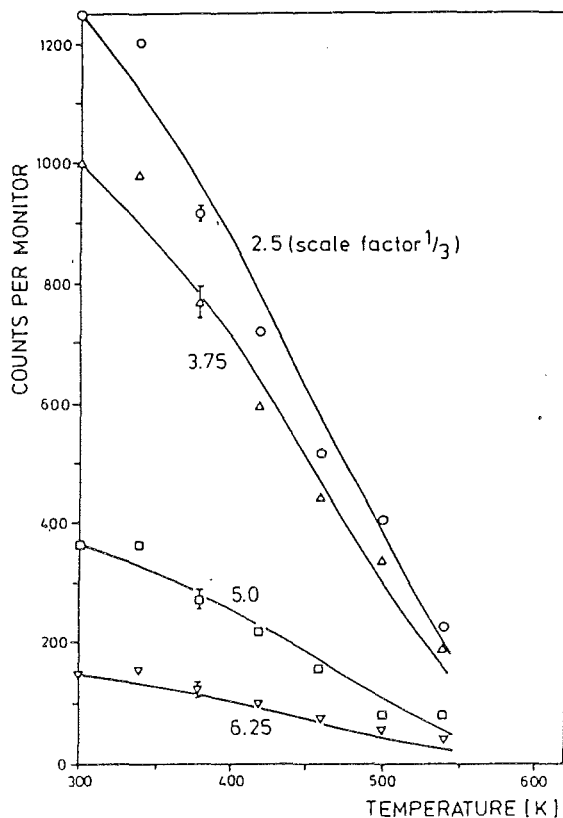


Fig. 3: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Versetzungsstreuung von Nickel. Die Zahlenangaben bedeuten Streuvektorbetrag in 10^{-2} nm^{-1} .

Ein Teil der Meßergebnisse ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die durchgezogenen Linien sind berechnete Kurven gemäß den theoretischen Ansätzen in /11/ und nach Rechenprogrammen in /12/. Die gute Übereinstimmung bestätigt die angeführten Theorien zur Versetzungsstruktur in kubischen Gittern, sowie deren magnetischen Streuquerschnitten.

III. Kritisches Verhalten der Wärmeausdehnung und der elastischen Konstanten von Nickel

Die Untersuchung der thermischen Ausdehnung $\alpha = \frac{\Delta a}{a} \cdot \frac{1}{\Delta T}$ (a Gitterparameter, T Temperatur), sowie der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} im engeren kritischen Bereich ($(T-T_c)/T_c < 10^{-3}$) um T_c (= 630 K) von Nickel ist immer noch weitgehend unerforscht. Zur Messung von α existiert eine eigene frühere Arbeit /13/, die aber eine noch ungenügende Temperaturauflösung aufweist (siehe Fig. 4). Messungen von c_{ij} an Ni sind nicht bekannt.

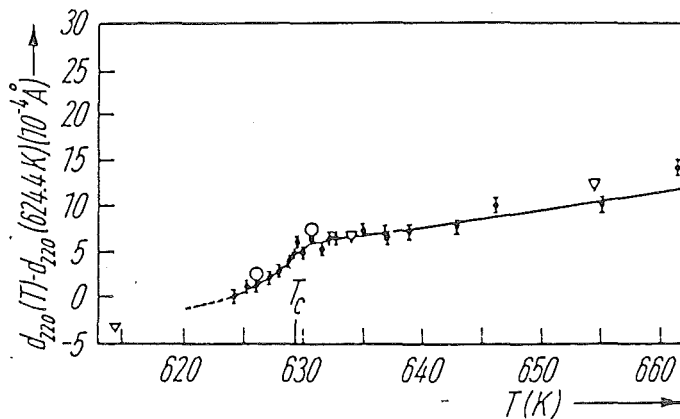
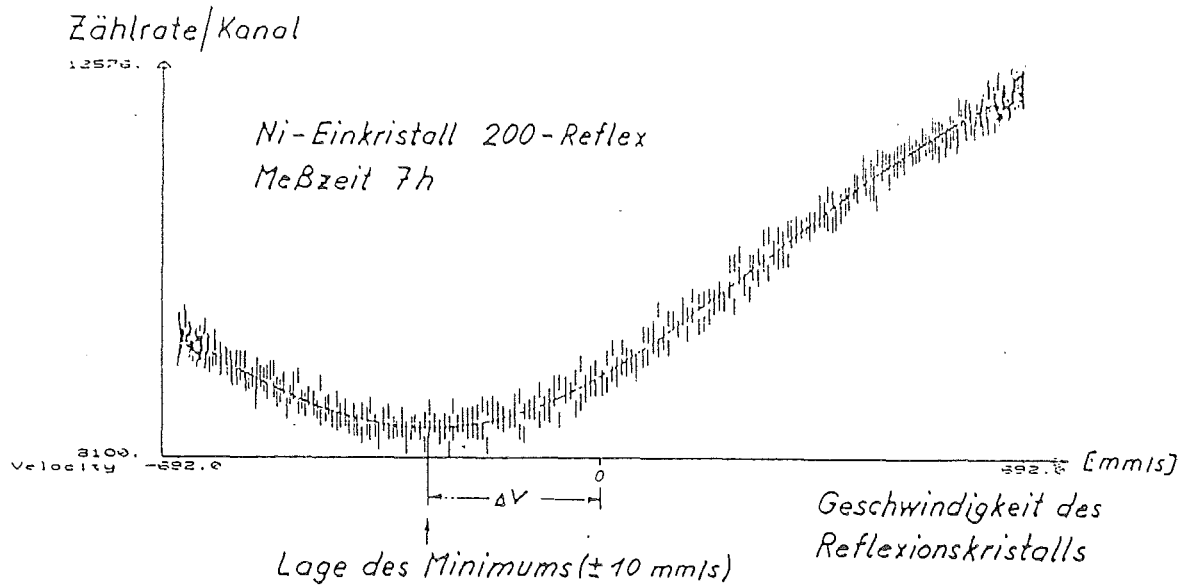


Fig. 4: Temperaturabhängigkeit des Gitterebenenabstandes d_{220} nach einer Messung in /13/. Durchgezogene Linie nur zur Orientierung.

Beide Materialeigenschaften sind über ihre eigene Temperaturabhängigkeit hinaus dadurch besonders interessant, daß sie gemeinsam in die magnetische Grüneisenkonstante eingehen. Deren kritisches Verhalten ist in letzter Zeit Ziel verschiedener Untersuchungen /14/.

Die Neutronenrückstreuungsmethode ist wegen ihrer sehr scharfen Bragglinien besonders geeignet, die Veränderung des Gitterparameters empfindlich zu messen. Allerdings wird die Auflösung deutlich begrenzt durch die in den verfügbaren Ni-Einkristallen vorhandenen Spannungen und Versetzungen. Das zur Zeit erreichte Auflösungsvermögen $\Delta a/a = 1 \cdot 10^{-5}$ demonstriert die folgende Testmessung:



Die therm. Ausdehnung $\alpha = \frac{\Delta a}{a} \cdot \frac{1}{\Delta T}$ erhält man aus der Linienverschiebung $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a}$ (V = Neutronengeschwindigkeit) infolge einer Temperaturänderung ΔT .

$$\text{Auflösung} = \frac{\Delta V}{V_{100}} = \frac{\pm 10 \text{ mm/s}}{1.1 \cdot 10^6 \text{ mm/s}} \approx \pm 1 \cdot 10^{-5}$$

Bei dem damit abgeschlossenen Wiederaufbau des Rückstreuenspektrometers am FRM in Garching sind einige Verbesserungen der Apparatur durchgeführt worden: Höhere Auflösung der Temperaturregelung, Ankopplung des Rückstreuenspektrometers an einen Mößbauerantrieb, und Aufbau einer Rechnerperipherie zur Steuerung und Auswertung. Die Messungen bei höheren Temperaturen werden jetzt begonnen.

Referenzen

- /1/ P. Kournettas, Dissertation Universität München, 1983
- /2/ P. Kournettas, K. Stierstadt, D. Schwahn, in Vorbereitung
- /3/ P.H. Dederichs, J. Pollmann, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 836-FF, 1972
- /4/ B.C. Larson, W. Schmatz, Phys. Rev. B 10, 2307 (1974)
- /5/ H. Rauh, H. Trinkaus, in Vorbereitung
- /6/ I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19, 35 (1961)
- /7/ C. Wagner, Z. Elektrochem. 65, 581 (1961)
- /8/ R.A. Oriani, Acta Metal. 12, 1399 (1964)
- /9/ K. Binder, Phys. Rev. B 15, 4425 (1977)
K. Binder, C. Billotet, P. Mirolid, Z. Phys. B 30, 183 (1978)
- /10/ R. Anders, G. Göltz, H. Scheuer, K. Stierstadt, Solid State Commun. 35, 423 (1980)
R. Anders, M. Giehl, E. Röber, K. Stierstadt, D. Schwahn, Solid State Commun. 51, 111 (1984)
- /11/ H. Kronmüller, A. Seeger, J. Phys. Chem. Solids, 18, 93 (1961)
W. Schmatz, P.H. Dederichs, H. Scheuer, Z. Phys. 270, 337 (1974)
- /12/ H. Scheuer, Dissertation Universität Bochum, 1977
G. Göltz, Dissertation Universität Stuttgart, 1976
- /13/ F. Söffge, E. Steichele, K. Stierstadt, Phys. Stat. Sol. 42, 621 (1977)
- /14/ D.A. Dolejsi, C.A. Swenson, Phys. Rev. B 24, 6326 (1981)

Magnetische Ordnung im quasi-zweidimensionalen System VOCl

A. Wiedenmann, W. Gunsser

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

In der Oxyhalogenidverbindung VOCl mit orthorhombischer Struktur (Pmmn) bilden V^{5+} und O^{2-} Ionen Doppelschichten, die voneinander durch zwei Schichten aus Cl^{-} Ionen getrennt sind.

Durch Suszeptibilitätsmessungen und Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde ein ausgeprägt zweidimensionaler Charakter der magnetischen Eigenschaften nachgewiesen /1,2/ .

Die Suszeptibilität ist oberhalb $T_N=80.5$ K isotrop und durchläuft bei $T=150$ K ein breites Maximum. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität folgt einer Hochtemperatur-Reihenentwicklung für ein quadratisches 2D-Heisenberg Modell (Lines 1970).

Die Anpassung an die experimentellen Daten liefert für die erste Nachbarwechselwirkung $J/k = -34.5$ K mit $g=1.85$ und $S=1$.

Unterhalb T_N nimmt die parallele Suszeptibilität χ_a kontinuierlich ab, während die beiden senkrechten Suszeptibilitäten χ_b und χ_c gleich sind und nahezu konstant bleiben.

Durch Neutronenbeugung wurde unterhalb T_N eine kollineare magnetische Ordnung nachgewiesen, die durch den Wellenvektor $\vec{k} = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ definiert ist und in der die magnetischen Momente entlang der a-Achse ausgerichtet sind. Beugungsuntersuchungen am Einkristall zeigten, dass zwei magnetische Domänen koexistieren, die sich durch die Kopplung der beiden Bravais-Gitter unterscheiden: Ein Teil $x=0.6$ des Kristalls ordnet in einer kollinearen Struktur mit ferromagnetischer Kopplung der Momente \vec{m}_1 und \vec{m}_2 auf den beiden (001) Ebenen der Doppelschicht, und der verbleibende Teil bildet eine kollineare Struktur mit antiferromagnetischer Kopplung zwischen \vec{m}_1 und \vec{m}_2 . Beide Strukturen haben die selbe Néeltemperatur. Der Ordnungsparameter folgt im Bereich $0.08 < 1-T/T_N < 0.35$ einem Exponentialgesetz $m(T)/m(T=0) = A(1-T/T_N)^\beta$ mit einem kritischen Exponenten $\beta=0.145$. Der niedrige Wert kommt dem kritischen Exponenten $\beta=0.125$ für ein 2D Ising Modell mit $S=1/2$ sehr nahe. und bestätigt damit den zweidimensionalen Charakter und die uniaxiale Anisotropie in VOCl.

Unter Berücksichtigung der dominierenden Kopplungen zwischen ersten Nachbarn entlang der a-Achse J_a , der b-Achse J_b und zwischen den beiden Bravais-Gittern \vec{m}_1 und \vec{m}_2 wurde im Rahmen einer Molekularfeldnäherung das Stabilitätsdiagramm berechnet. Neben der ferromagnetischen Ordnung mit $\vec{k}=0$ sind zwei helimagnetische Strukturen mit $\vec{k}=[0 \ k_y]$ bzw. $\vec{k}=[k_x \ 0]$ und eine antiferromagnetische Ordnung mit $\vec{k}=[1/2 \ 1/2]$ möglich. In letzterer sind die beiden (001) Ebenen aus Symmetriegründen vollkommen entkoppelt. Die Ausrichtung der Momente \vec{m}_1 und \vec{m}_2 wird dann durch die einachsige Anisotropie festgelegt, was zu den beiden beobachteten Domänen mit $\vec{m}_1 = \vec{m}_2$ und $\vec{m}_1 = -\vec{m}_2$ führt.

Literatur

- /1/ A. Wiedenmann, J. P. Vénien, P. Palvadeau, J. Rossat-Mignod
J. Phys. C 16 (1983) 539
- /2/ A. Wiedenmann, J. P. Vénien, J. Rossat-Mignod
J.M.M.M. (1984)

NEUTRONENSTREUUNG UND MAGNETISCHE MESSUNGEN AN TETRAMETAPHOSPHATEN

K. Rohwer, A. Wiedenmann und W. Gunßer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13.

Einführung

Zur Überprüfung theoretischer Modelle des Magnetismus in ein oder zwei Dimensionen bedient man sich sog. magnetisch quasi-niederdimensionaler Substanzen (1).

Die Kristallstruktur der Tetrametaphosphate $M_2P_4O_{12}$ weist Zickzack-Ketten von Metallionen M auf. Sie kommen daher als magnetisch quasi-eindimensionale Substanzen in Frage, wenn diese Ionen ein magnetisches Moment besitzen.

Die Tetrametaphosphate von Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan wurden bzw. werden von uns untersucht.

Kristallstruktur und Präparation

Die Struktur des Kupfer-Tetrametaphosphats $Cu_2P_4O_{12}$ wurde von Laügt et al. (2) bestimmt (Raumgruppe C2/c), die Gitterparameter einiger weiterer Tetrametaphosphate von Bagieu-Beucher et al. (3).

In der Tabelle der relativen Atomkoordinaten, die in der Arbeit von Laügt et al. (2) angegeben ist, wurde im Rahmen der Auswertung unserer Neutronenstreuexperimente ein Druckfehler aufgedeckt. Der fehlerhafte Wert wurde anhand der Pulverdaten erneut verfeinert. Die berichtigten Zahlen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Relative Atomkoordinaten
für $Cu_2P_4O_{12}$ nach Laügt
et al. (1). Der von uns
korrigierte Wert ist mit
einem + gekennzeichnet.

Atom	x	y	z
Cu(1)	0,25	0,25	0
Cu(2)	0	0,5541	0,25
P(1)	0,3117	0,5020	0,8049 ⁺
P(2)	0,5109	0,7417	0,4765
O(1)	0,4194	0,6269	0,3347
O(2)	0,3722	0,3710	0,4461
O(3)	0,2706	0,4268	0,1473
O(4)	0,2170	0,5903	0,3284
O(5)	0,5384	0,2324	0,4092
O(6)	0,4588	0,1130	0,5907

Die Proben wurden durch thermische Entwässerung der Dihydrogenmonophosphate $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Cu, Ni, Co, Mn$) in ca. 17 Stunden bei $420^\circ C$ nach Thilo und Grunze (4) in Pulverform präpariert. In Debye-Scherrer-Diagrammen wurden keine anderen Phasen als die gewünschte nachgewiesen.

Magnetische Messungen

Im Temperaturbereich von 5,2 K bis 300 K wurden mit einer Faraday-Waage Magnetisierungsmessungen durchgeführt bzw. dauern noch an. Oberhalb ca. 50 K befolgt die Suszeptibilität der Tetrametaphosphate von Nickel, Kobalt und Mangan jeweils ein Curie-Weiss-Gesetz mit den in Tabelle 2 angegebenen Konstanten; siehe Abb. 1. Die paramagnetischen Curie-Temperaturen θ sind alle negativ und lassen auf antiferromagnetisches Verhalten bei tieferen Temperaturen schließen.

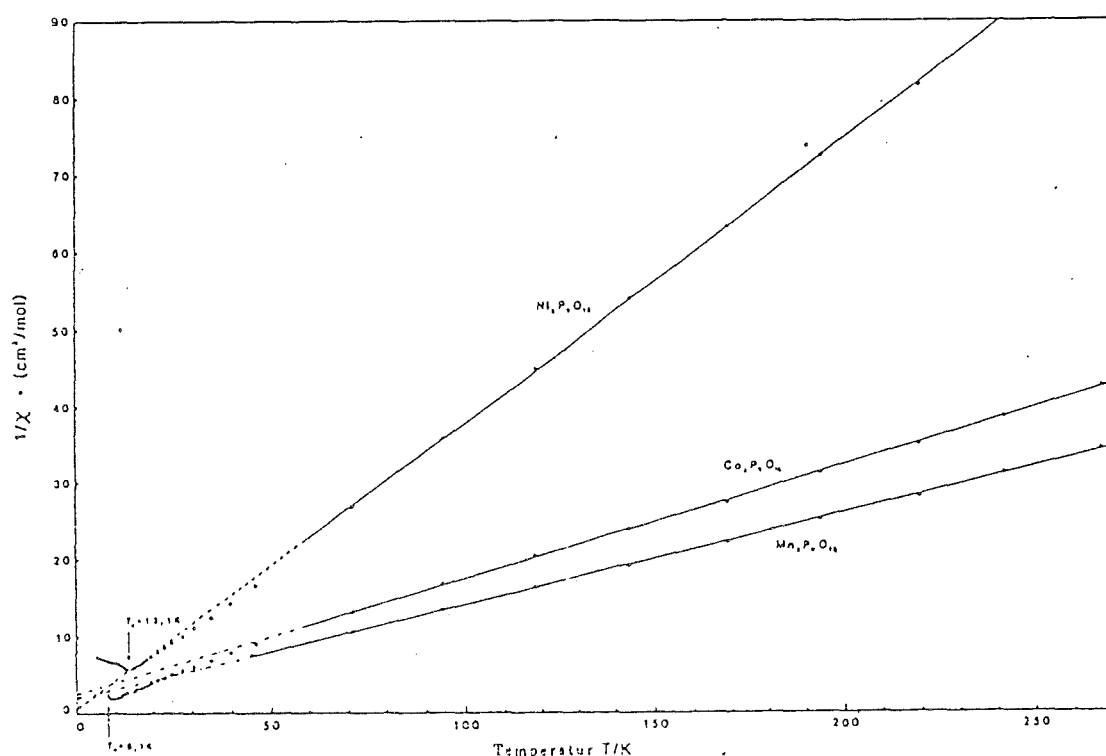


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität von $M_4P_4O_{12}$ ($M = Ni, Co, Mn$)

Bei der Nickel- und der Kobalt-Verbindung treten unterhalb von 50 K Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten und Néel-Punkt auf; die Kupfer- und die Mangan-Verbindung werden noch untersucht.

Neutronenstreuexperimente

Mit dem Pulver-Diffraktometer am Reaktor SILOE des CENG in Grenoble wurden Neutronenstreuexperimente im Temperaturbereich von 1,7 K bis 15 K durchgeführt. Bei den Tetrametaphosphaten von Kobalt, Nickel und Mangan konnten ein kollinear antiferromagnetischer Zustand unterhalb der Néel-Temperatur nachgewiesen werden, während bei der Kupfer-Verbindung bis hinab zu 1,7 K keine langreichweitige Ordnung auftrat. Die besten Anpassungen an die gemessenen Reflexe lieferten Modelle mit ferromagnetischer Kopplung innerhalb der Ketten bei Nickel und Kobalt, aber antiferromagnetischer Kopplung bei Mangan.

Aus der Temperaturabhängigkeit der "magnetischen" Reflexintensitäten wurde jeweils ein kritischer Koeffizient β für den magnetischen Phasenübergang berechnet; siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Aus magnetischen Messungen und Neutronenstreu-Ergebnissen ermittelte Zahlenwerte einiger magnetischer Konstanten der Tetrametaphosphate von Ni, Co und Mn

		$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
magn. Messgn.	S	1	3/2	5/2
	C / ($\text{cm}^3\text{K/mol}$)	2,69	6,68	8,30
	θ / K	-1,97	-16,9	-17,2
	$\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$	3,28	5,16	5,76
Neutronenstg.	Propagationsvektor $\vec{k} \parallel$	(010)	(010)	(010)
	T_{N} / K	13,1	8,1	3,26
	J_1	> 0	> 0	< 0
	β (krit. Koeff.)	0,18	0,18	0,33

Schlußfolgerungen

Das Verhältnis von $|\Theta| : T_N = 5,3$ beim Mangan-Tetrametaphosphat deutet darauf hin, daß die Kopplung innerhalb der Ketten wesentlich größer ist als zwischen ihnen (1). Ob sich dieses quasi-eindimensionale Verhalten auch in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zeigt, müssen weitere Messungen erweisen.

Beim Nickel-Tetrametaphosphat ist die Néel-Temperatur mit 13,1 K erheblich größer als der Absolutwert der paramagnetischen Curie-Temperatur $\Theta \approx -2$ K. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung von einer dominierenden ferromagnetischen Kopplung innerhalb der Ni-Ketten.

Die genannten Substanzen zeigen also quasi-eindimensionales magnetisches Verhalten, sind aber nicht gerade als Musterbeispiele dafür anzusehen.

Literatur

- (1) L.J. de Jongh und A.R. Miedema, *Advances in Physics* 23, 1 (1974)
- (2) M. Laügt, J.C. Guitel, I. Tordjman und G. Bassi, *Acta Cryst. B* 28, 201 (1972)
- (3) M. Beucher und J.-C. Grenier, *Mat. Res. Bul.* 3, 643 (1968),
M. Bagieu-Beucher, M. Gondrand und M. Perroux, *J. Sol. State Chem.* 19, 353 (1976),
M. Bagieu, Dissertation, Grenoble 1980
- (4) E. Thilo und I. Grunze, *Z. anorg. allg. Chem.* 290, 209 (1957)

Magnetische Eigenschaften synthetischer Olivine

K. Wacker, W. Treutmann, E. Hellner
Institut für Mineralogie der Universität Marburg

W. Reimers
Universität Dortmund

S. Hosoya
Universität Sendai/Japan

Im Rahmen der Untersuchungen zur Elektronenstruktur und zum Magnetismus von Koordinationsverbindungen wurden die magnetischen Eigenschaften von α -Fe₂SiO₄ (Fayalit), α -Co₂SiO₄ und α -Mn₂SiO₄ (Tephroit) gemessen. Sie kristallisieren im Olivin-Gittertyp mit der Raumgruppe $Pnma=D_{2h}^{16}$ und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zwei der Verbindungen kommen als Minerale vor, die Namen sind in Klammern angegeben. Ein Überblick über die strukturellen Zusammenhänge im Olivin-Gitter ist z.B. in WEISS/WITTE /1/ zu finden.

Einkristalle der genannten Verbindungen wurden nach der Floating-Zone Methode in einer Spiegelofenheizanlage gezüchtet /2/. Die Ziehgeschwindigkeiten lagen zwischen 1mm/h und 2mm/h. Eine Drehbewegung von 30 Umdrehungen/Minute wurde überlagert. Überwiegend wurden die Kristalle nach [001] gezogen. Als Schutzgase wurden Stickstoff und Argon oder Gasgemische aus Co₂/H₂ verwendet. Die Kristalle besaßen Durchmesser zwischen 5 und 8 mm und eine Länge von 20 bis 70 mm.

An orientierten einkristallinen Proben (30-100 mm³) wurden mit Hilfe eines Foner-Vibrationsmagnetometers /3/ Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit von Temperatur (4.2-200 K) und äußerem Magnetfeld (bis 5.5 Tesla) durchgeführt. Das Meßsystem gestattet eine Drehung der Probe um die Vibrations- bzw. z-Achse, so daß das anisotrope Verhalten der Magnetisierung in Abhängigkeit vom Winkel der Kristallachsen zur Magnetfeldrichtung verfolgt werden kann.

Die untersuchten Olivine sind bei Raumtemperatur paramagnetisch. An polykristallinen Proben beobachteten SANTORO et al. (1966) /4/ und NAMURO et al. (1964) /5/ bei tiefen Temperaturen ein anti-ferromagnetisches Ordnungsverhalten. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen von FUESS et al. /6,7,8/* bestätigen im wesentlichen das magnetische Strukturmodell von COX et al. /9/. Weitere Einzelheiten wie Richtung und Betrag der magnetischen Momente auf den $M_{I,II}$ -Gitterplätzen mit unterschiedlichen oktaedrischen Sauerstoffumgebungen resultierten aus der Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten.

Die Übergangstemperaturen vom paramagnetischen in den antiferromagnetischen Zustand konnten durch unsere Magnetisierungsmessungen bestätigt werden.

Verbindung	T_N/K
α - Co_2SiO_4	50
α - Fe_2SiO_4	65
α - Mn_2SiO_4	47

In den verschiedenen kristallographischen Achsenrichtungen ist bei allen Verbindungen eine ausgeprägte magnetische Anisotropie festzustellen. Bei Fayalit und Tephroit lassen sich bei tieferen Temperaturen aus den Abb. 2,3 weitere deutliche Änderungen des magnetischen Verhaltens erkennen. Die Anisotropie der Magnetisierung von Tephroit ist geringer als in α - Fe_2SiO_4 und α - Co_2SiO_4 und wird im wesentlichen durch einen remanenten Beitrag in Richtung der c-Achse bestimmt.

Beim Übergang in den antiferromagnetischen Zustand stellt sich für Mn_2SiO_4 eine kollineare Ordnung der Momente parallel [100] ein. Unterhalb von 13K drehen die Momente der Mn^{2+} -Ionen auf den M_I -Plätzen aus dieser Vorzugsrichtung heraus /8/. Für die magnetische

* Auf dem Gebiet der Orthosilikate besteht mit der Arbeitsgruppe von Prof. Fuess, Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt, eine enge Zusammenarbeit.

Ordnung der Kobalt- und Eisen-Verbindung zeichnet sich die Richtung [010] als vorherrschend aus. Nach FUESS et al. /8/ liegt eine Kantung des Spinsystems der M_I -Kationen vor, die unmittelbar nach Unterschreiten der Ordnungstemperatur einsetzt. Gegenüber Co_2SiO_4 ändert sich die Kantung für Fe_2SiO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im paramagnetischen Bereich wurden folgende magnetische Momente pro Formeleinheit bestimmt:

	$B \parallel [100]$: $\mu_{\text{eff}} = 6.7(1)\mu_B$ ($\theta_p = -102(4)\text{K}$)
$\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	$B \parallel [010]$: $\mu_{\text{eff}} = 7.2(1)\mu_B$ ($\theta_p = -23(3)\text{K}$)
	$B \parallel [001]$: $\mu_{\text{eff}} = 7.1(1)\mu_B$ ($\theta_p = -59(2)\text{K}$)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	$B \parallel [100]$: $\mu_{\text{eff}} = 7.2(1)\mu_B$ ($\theta_p = -107(7)\text{K}$)
	$B \parallel [010]$	
	$B \parallel [001]$: $\mu_{\text{eff}} = 7.5(1)\mu_B$ ($\theta_p = -66(2)\text{K}$)
$\alpha\text{-Mn}_2\text{SiO}_4$	$B \parallel [100]$: $\mu_{\text{eff}} = 8.3(1)\mu_B$ ($\theta_p = -160(4)\text{K}$)
	$B \parallel [010]$	
	$B \parallel [001]$	

Literatur

- /1/ A. Weiss, H. Witte: Kristallstruktur und chemische Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1983, Seite 343-360.
- /2/ H. Takei, S. Hosoya: Advances in Earth and Planetary Sciences, Vol. 12, High-Pressure Research in Geophysics, edited by S. Akimoto, M.H. Manghnani, pp 537-547.
- /3/ S. Foner: Rev. Scient. Instrum. 30, 548 (1959).

- /4/ R.P. Santoro, R.E. Newnham and S. Nomura: J. Phys. Chem. Solids. 27, 655 (1966).
- /5/ S. Nomura, R.P. Santoro, J. Fang and R.E. Newnham: J. Phys. Chem. Solids. 25, 901 (1964).
- /6/ R. Müller, H. Fuess and P.J. Brown: Journal de Physique 12/43, 249 (1982).
- /7/ W. Lottermoser, R. Müller und H. Fuess: Fortschritte der Mineralogie 61, Beiheft 1, 134 (1983).
- /8/ Private Mitteilungen und Ergebnisbericht zum Arbeitstreffen in Maria Laach, 1984.
- /9/ D.E. Cox, B.C. Fraser, F. Almodovar and M.J. Kay: Abstr. of Am. Cryst. Assoc. Annual Meeting, Gatlingburg, Tenn. (1965), 47.

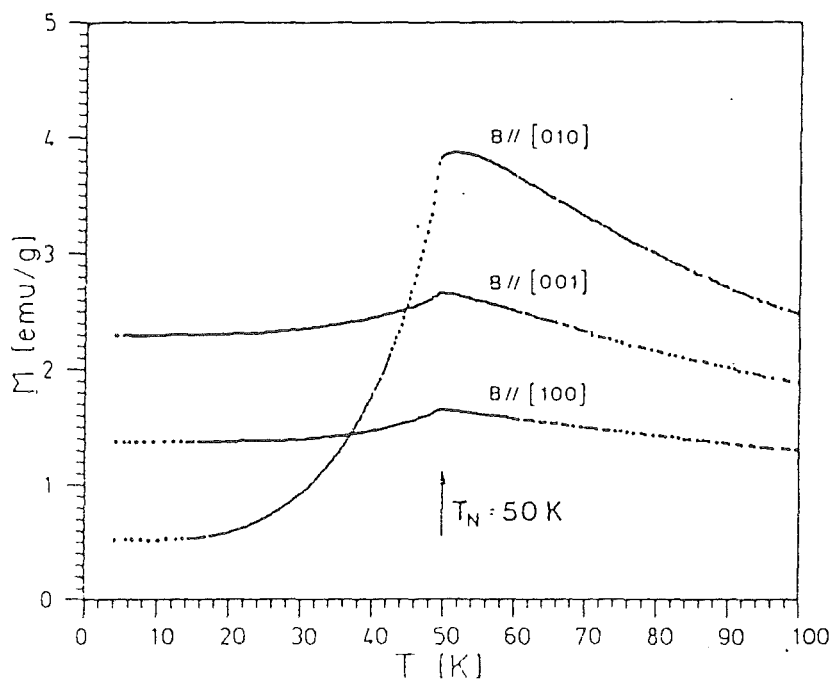


Abb. 1 $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ -Einkristall:

Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei
1 Tesla in den verschiedenen kristallographischen
Richtungen.

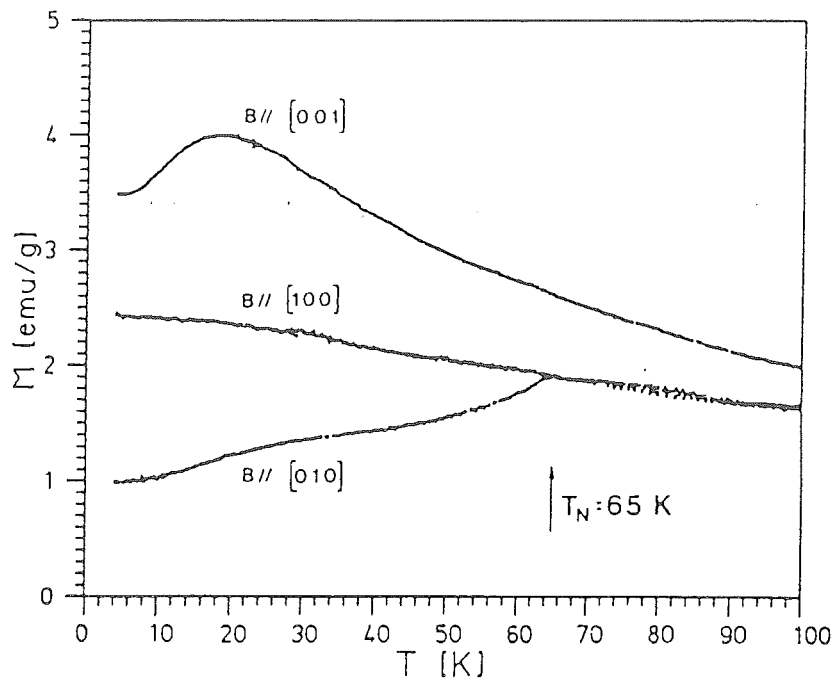


Abb. 2 α - Fe_2SiO_4 -Einkristall:
Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei 1 Tesla
in den verschiedenen kristallographischen Richtungen.

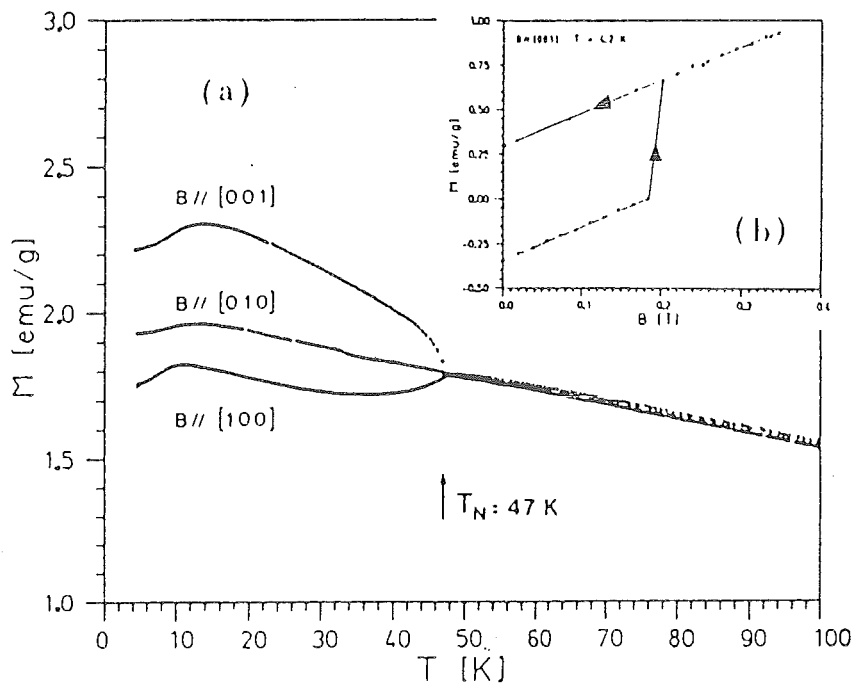


Abb. 3 α - Mn_2SiO_4 -Einkristall:
(a) Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei 1 Tesla
in den verschiedenen kristallographischen Richtungen.
(b) Hystereseverlauf des remanenten Anteils der Magnetisierung.

STRUKTUR UND MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON Tl-Fe-S-VERBINDUNGEN

D. Welz, P. Deppe, M. Rosenberg,

Ruhr Universität Bochum, Institut für Experimentalphysik VI,

H. Sabrowsky,

Ruhr Universität Bochum, Institut für anorganische Chemie I,

und W. Schäfer,

Universität Bonn, Mineralogisches Institut, Außenstelle KFA Jülich

I. EINFÜHRUNG

Aufgrund von Arbeiten der vergangenen Jahre sind als ternäre Sulfide des Thalliums mit Eisen bekannt: Die Zusammensetzungen TlFeS_2 (Raguinit, monoklin, Kettenstruktur /1,2/) und TlFe_xS_2 im Phasenbereich $1,3 \leq x \leq 1,8$ (tetragonal, Schichtstruktur bei variabler Fe-Besetzung, /1/). Die Strukturen sind aus kantenverknüpften FeS_4 -Tetraedern mit dazwischenliegenden Tl-Ionen aufgebaut. Für die Schichtstruktur wurde bei $x=1,5$ anhand von Röntgenüberstrukturreflexen in /3/ eine geordnete Verteilung der Fe-Leerplätze gefunden. Die Absicht der vorliegenden Untersuchung ist es, auch die magnetische Natur der Proben mit einzubeziehen, und insbesondere das komplexe Verhalten über den Phasenbereich der Schichtstruktur besser zu verstehen.

II. EXPERIMENTELLES

Durch Aufschmelzen stöchiometrischer Mengen von elementarem Tl, Fe und S und rascher Abkühlung von 1200 K auf Zimmertemperatur wurden die Zusammensetzungen TlFeS_2 (Kettenstruktur) und TlFe_xS_2 für $x=1,3/1,4/1,5/1,6/1,7/1,8$ (Schichtstruktur) hergestellt. Die Prüfung durch Röntgenbeugung ergab für sämtliche Proben weitgehende Phasenreinheit.

Die magnetische Suszeptibilität der Proben wurde im Temperaturbereich von 4.2 bis 600 K mittels einer Faradaywaage bei einem Feld von 1 T untersucht, sie zeigt kleine, weitgehend temperaturunabhängige Werte ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$). So ließen sich in diesen Messungen insbesondere keine magnetischen Phasenumwandlungen feststellen. Ähnliche Suszeptibilitätsverläufe wurden auch bei den Alkalimetall-Verbindungen KFeS_2 und RbFeS_2 mit einer der des TlFeS_2 verwandten Kettenstruktur beobachtet /4,5/. Für die Proben mit Schichtstruktur, TlFe_xS_2 im

Bereich $1,3 \leq x \leq 1,8$, fielen bei den Suszeptibilitätsmessungen Alterungserscheinungen über die ersten Monate nach der Herstellung sowie irreversible Effekte beim Erwärmen über 400 K auf, die sich auch im Röntgenbild zeigten.

Die Proben wurden dann mit Hilfe von Mößbauer-Effekt und Neutronenbeugung untersucht. Die Neutronenspektren wurden mit einem neuentwickelten ortsauflösenden Szintillationsdetektor /6/ mit dem Doppeldiffraktometer SV7 am Reaktor FRJ-2 in Jülich gewonnen bei einer Meßzeit von typisch 12 h für ein Spektrum.

III. ERGEBNISSE ZU TlFeS_2

Das Mößbauerspektrum von TlFeS_2 ist bei Raumtemperatur paramagnetisch und bei 4,2 K magnetisch aufgespalten. Durch Messung bei dazwischenliegenden Temperaturen ließ sich der Übergangspunkt auf 190 ± 10 K festlegen (KFeS_2 : 250 K /5/).

Übereinstimmend mit der Auffassung des Überganges bei TlFeS_2 als Aufkommen dreidimensionaler Ordnung zwischen den Fe-Ketten treten im Neutronenspektrum bei 16 K magnetische Zusatzreflexe auf. Ausgehend von der Annahme antiferromagnetischer Kopplung innerhalb der Ketten ergibt eine Analyse der Reflexe eine Ausrichtung der Momente senkrecht zur Kettenachse gemäß Abb.1; aus den vorliegenden Daten ließ sich die absolute Ausrichtung der Momente aber nicht eindeutig bestimmen. Die Ordnung ist ähnlich der bei den Alkalimetall-Proben gefundenen, allerdings sind die Momente dort in Ebenen senkrecht zur Kettenachse parallel ausgerichtet /5,7/.

IV. ERGEBNISSE ZU TlFe_xS_2

Die Mößbauerspektren der Zusammensetzungen mit Schichtstruktur sind ebenfalls bei Raumtemperatur paramagnetisch und bei 77 K weitgehend magnetisch aufgespalten (Abb.2). Da die Neutronenspektren im allgemeinen keine magnetischen Streuanteile aufweisen, ist diese Aufspaltung als eine Folge zweidimensionaler antiferromagnetischer Ordnung innerhalb der Fe-Schichten anzusehen. Dabei deutet die starke Verbreiterung bei $x=1,3$ und 1,4 auf eine weitgehend statistische Fe-Verteilung, wogegen das vergleichsweise klare Spektrum bei $x=1,6$ einen Hinweis auf eine später in Neutronenbeugung bestätigte geordnete Belegung der Fe-Schichten bildet, bei der alle Fe-Plätze gleichwertig sind (Abb.4). Demnach

ist der in allen Spektren zu beobachtende Hyperfeinfeldwert von 30 T einer Umgebung mit drei Fe-Nachbarn zuzuordnen, während für vier Nachbarn das Fe-Moment fast verschwindet.

Abb.3 zeigt Raumtemperatur-Neutronenspektren für Zusammensetzungen aus dem Phasenbereich der Schichtstruktur. Die im Vergleich untereinander für $x=1,5$ und $1,6$ erkennbaren Überstruktureflexe bestätigen die bereits bekannte regelmäßige Verteilung der Fe-Leerplätze für $x=1,5$ /3/ und lassen sich für $x=1,6$ durch die in Abb.4 gezeigte Anordnung erklären. Das Vorhandensein einer zweiten geordneten Phase für $x=1,6$ legt es nahe, das schon früher beobachtete - und auch in unseren Spektren deutliche - Auftreten zweier verschiedener c-Achsen im Bereich für $x \geq 1,6$ /1/ auf zwei verschiedene Stapelabfolgen der so geordneten Schichten zurückzuführen. Diese Auffassung erscheint uns plausibler als die in /8/ vertretene Annahme eines Überganges von orthorhombischer zu tetragonaler Symmetrie bei nach wie vor als tetragonal vorliegender Metrik.

Im zusätzlichen Auftreten von α -Fe Reflexen in den Spektren der Zusammensetzung $x=1,8$ kündigt sich das Erreichen der Phasengrenze an.

Wie schon erwähnt, zeigen die Neutronenspektren dieser Proben bei 16 K (mit einer möglichen Ausnahme bei der Zusammensetzung mit $x=1,6$) keine Anzeichen dreidimensionaler magnetischer Ordnung.

LITERATUR

- /1/ M. Zabel, K.-J. Range, Z. Naturf. 34b (1979), 1.
- /2/ K. Klepp, H. Boller, Mh. Chem. 110 (1979), 1045.
- /3/ M. Zabel, K.-J. Range, Rev. Chim. Miner. 17 (1980), 561.
- /4/ W. Bronger, Z. anorg. allg. Chem. 359 (1968), 225.
- /5/ P. Müller, Dissertation Aachen (1980).
- /6/ J. Schelten, R. Kurz, I. Naday, W. Schäfer, Nucl. Instr. Meth. 205 (1983), 319.
- /7/ M. Nishi, Y. Ito, Solid State Comm. 30, (1979), 571.
- /8/ M. Zabel, K.-J. Range, Rev. Chim. Min. 21 (1984), 139.

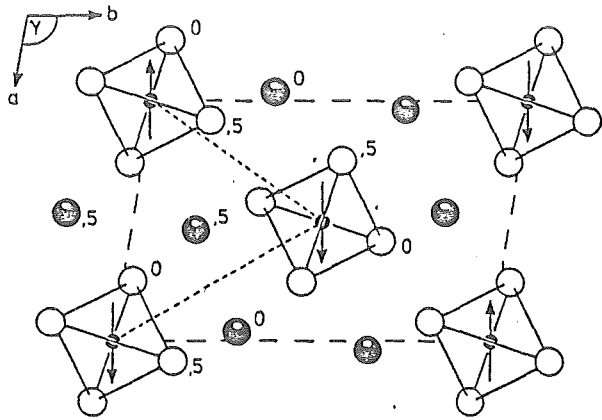


Abb.1: (001)-Projektion der kristallographischen Zelle von TlFe_xS_2 mit Ausrichtung benachbarter antiferromagnetischer Fe-Ketten zueinander (absolute Spinrichtung willkürlich).

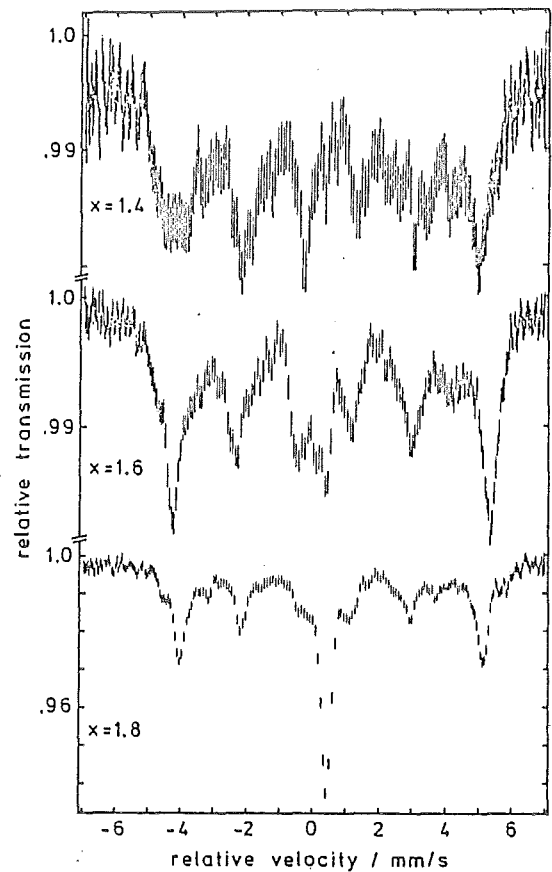


Abb.2: Mößbauerspektren von TlFe_xS_2 bei 4,2 K. Neben stets vorhandenen paramagnetischen Anteilen zeigt sich zweidimensionale magnetische Ordnung innerhalb der Fe-Ebenen.

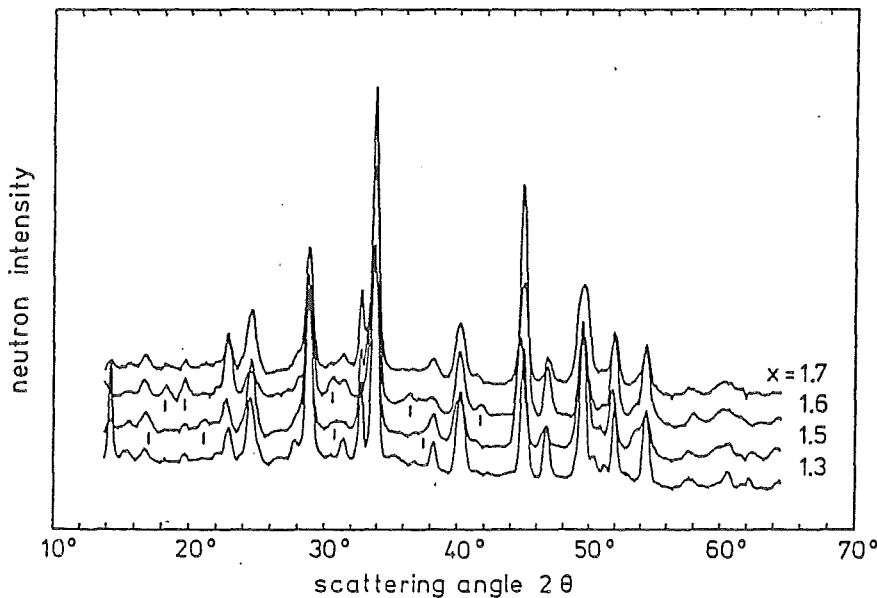


Abb.3: Neutronenspektren von TlFe_xS_2 bei Raumtemperatur. In Überstrukturreflexen bei $x=1,5$ und $1,6$ äußert sich die Ordnung der Fe-Leerplätze. (scharfe Reflexe bei 14 und 33° beruhen auf ungeschirmter direkter Neutroneneinstrahlung).

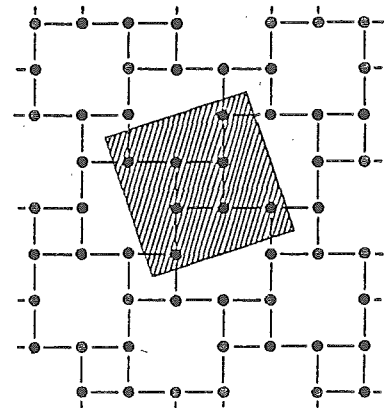


Abb.4: Ordnung der Fe-Leerplätze zu den Überstrukturreflexen bei $\text{TlFe}_{1,6}\text{S}_2$ mit schraffierter Elementarzelle.

Antiferromagnetische Struktur von LaFeO_3

T. Peterlin-Neumaier und E. Steichele

Fakultät für Physik E-21

Technische Universität München

8046 Garching

Einleitung

LaFeO_3 zeigt wie alle Orthoferrite der Seltenen Erden eine orthorhombisch deformierte Perovskitstruktur, die der Raumgruppe D_{2h}^{16} - Pbnm ¹ und der antiferromagnetischen Anordnung vom G-Typ² zugeordnet werden kann. Die Fe^{3+} Ionen, die sich in den Zentren der schwach deformierten O^{2-} Oktaeder befinden, sind mit den nächsten sechs Fe^{3+} Nachbarn mittels Fe-O-Fe Super-austausch antiferromagnetisch gekoppelt.

Aus Neutronenbeugungsexperimenten an Pulverproben kann die Orientierung der Fe^{3+} Momente eindeutig bestimmt werden, wenn die orthorhombisch aufgespaltenen Linien, die von dem antiferromagnetischen Gitter herrühren, aufgelöst werden können. Das ist im Falle von LaFeO_3 äußerst schwierig, da hier die orthorhombische Aufspaltung ($b/a - 1$) nur 3×10^{-3} beträgt, verglichen mit $1,75 \times 10^{-2}$ für den nächst schwereren Nachbarn PrFeO_3 .

Deshalb wurde bislang immer nur angenommen, daß die magnetischen Momente in LaFeO_3 entlang der kristallographischen x-Achse ausgerichtet sind wie bei den anderen Orthoferriten der Seltenen Erden bei hohen Temperaturen³. An Hand von Messungen mit dem hochauflösenden Flugzeitdiffraktometer⁴ an sorgfältig hergestellten Proben hofften wir die experimentelle Hürde zu überwinden und aus dem Intensitätsverhältnis der aufgespaltenen magnetischen Linien die Orientierung der magnetischen Momente eindeutig bestimmen zu können.

Probe

La_2O_3 und Fe_2O_3 wurden im 1:1 Verhältnis abgewogen, miteinander vermischt, zu Tabletten gepresst und dann bei 1400°C etwa 10 Stunden lang an der Luft geglüht. Danach wurde die fertige Substanz zu Pulver gemahlen und das Glühverfahren wiederholt. Guinieraufnahmen wiesen nur geringe Spuren von La_2O_3 auf (weniger als 5 Atomprozent). Für die Neutronenmessungen wurden 115 g Substanz in einen viereckigen Probenbehälter ($8 \times 2,2 \times 1,5\text{ cm}^3$) mit Quarzfenster eingefüllt.

TOF - Diffraktometer

Für das vorliegende Problem wurde das Auflösungsvermögen der Garchinger Anlage auf $\Delta d/d = 6 \times 10^{-4}$ verbessert. Dazu wurden die Fenster in den Trommelchoppern schmaler gemacht und die Divergenz des gestreuten Strahls durch zusätzliche Blenden vor den Detektoren reduziert. Linienprofile und Intensität wurden durch Monte Carlo Simulationsrechnungen optimiert.

Ergebnisse

Es wurden drei Teilspektren im Wellenlängenbereich von 3.1 \AA bis 9.2 \AA gemessen. Die Rohspektren, von denen der Hallenuntergrund abgezogen worden war, wurden durch das gemessene Primärspektrum dividiert. Drei Ausschnitte aus solchen Spektren, die magnetische Reflexe enthalten (sie treten auf für $l = 2n + 1$), sind in den Bildern 1-3 zu sehen. Für eine antiferromagnetische Anordnung vom Typ G_x müsste $I(011)/I(101) = 3$ sein, aus dem Experiment geht aber $2.32 \pm .12$ hervor (Bild 3). Dies bedeutet, daß die magnetischen Momente nicht in x-Richtung ausgerichtet sind. Die genaue Orientierung kann mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse der gemischten, nuklearen und magnetischen, Reflexe (Bild 1 und 2) erfolgen.

Deswegen wurde mit insgesamt 25 gemessenen Linien eine Rietveld - Analyse⁵ durchgeführt, die mit $R_{\text{nuc1}} = 6.2\%$ und $R_{\text{mag}} = 3\%$ für die Zellkonstanten die Werte $a = 5.554(2)$, $b = 5.566(2)$ und $c = 7.853(2)$ ergab und Atomlagen lieferte, die mit denen aus Röntgenmessungen an einem Einkristall⁶ relativ gut übereinstimmen. Für das magnetische Moment wurde $\mu = 4.6 \pm 0.2 \mu_B$ ermittelt.

Wegen der Bedeutung der bei 9.2 \AA gemessenen Linienintensitäten für die Ermittlung der Orientierung des magnetischen Moments werden Extinktionskorrekturen wichtig. Ohne eine solche Korrektur erhält man $\alpha = 26^\circ \pm 5^\circ$, $\beta = 90^\circ \pm 9^\circ$ und $\gamma = 64^\circ \pm 5^\circ$ (α , β und γ sind Winkel zwischen dem Moment und der x, y, bzw. z-Achse). Mit einer Korrektur der Form $(1 - z\lambda^3 jF/4V^2)^7$ erhalten wir für die Orientierung $\alpha = 13^\circ \pm 7^\circ$, $\beta = 90^\circ \pm 9^\circ$ und $\gamma = 77^\circ \pm 7^\circ$. Zur Unterstützung der Extinktionskorrekturen werden Intensitätsbestimmungen weiterer niedrig indizierter Kernreflexe wichtig.

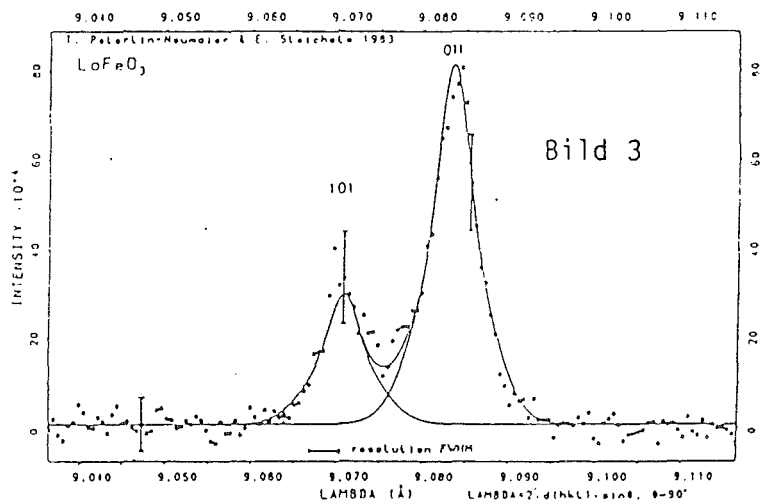
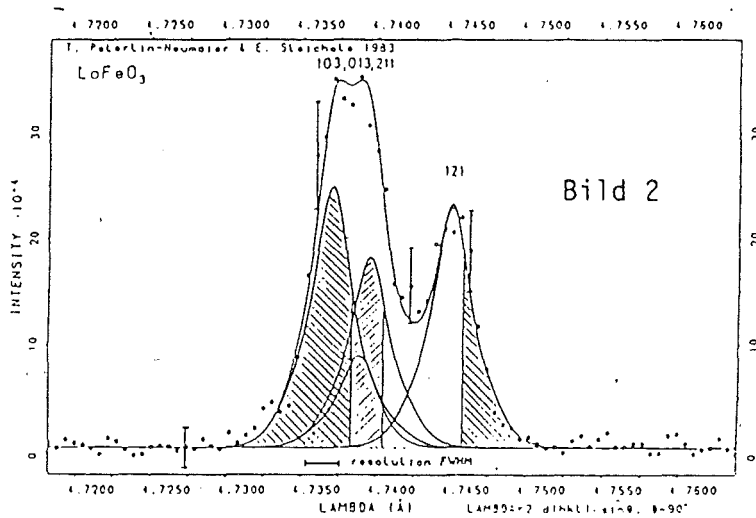
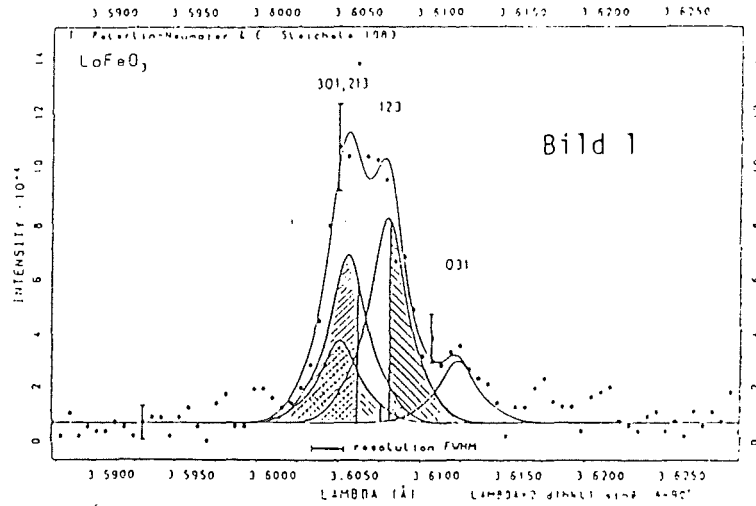
Abweichungen der magnetischen Struktur von einer reinen G_x - Anordnung sind mit einer orthorhombischen Gittersymmetrie nicht verträglich, sodaß in LaFeO_3 eine Verzerrung von niedrigerer Symmetrie, z.B. schwach monoklin, angenommen werden kann.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung magnetischer Strukturen in leicht verzerrten Gittern hat sich die TOF - Diffraktion als sehr wertvoll und der DAS - Methode als überlegen erwiesen. Speziell bei antiferromagnetischen Systemen benötigt man in der Rückstreuung Neutronen großer Wellenlänge ($\leq 10 \text{ \AA}$), weshalb ein TOF - Instrument an einer kalten Quelle viel gewinnen würde. Wenn man Einzelintensitäten schwach aufgespaltenen, niedrig indizierter Reflexe bestimmen will, muß man lange Wellenlängen verwenden und ist damit stärker mit Extinktionskorrekturen konfrontiert als sonst in der Pulverdiffraktion.

Referenzen

- 1.) S. Geller und F.E. Wood, Acta Crystallogr. 9, 563 (1956)
- 2.) W.C. Koehler und E.O. Wollan, J. Phys. Chem. Solids 2, 100 (1957)
- 3.) R.L. White, J. Appl. Phys. 40, 1061 (1969)
- 4.) E. Steichele und P. Arnold, Phys. Lett. 44A, 165 (1973)
- 5.) H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969)
- 6.) M. Marezio und P.J. Dernier, Mat. Res. Bull 6, 23 (1971)
- 7.) W.H. Zachariasen, Acta Cryst. 23, 558 (1967)



Bilder 1 - 3: ... Messpunkte, --- Ergebnis der Rietveldanalyse. Rein magnetische Reflexe sind 031, 013, 011, alle anderen sind gemischt. Die nuklearen Anteile sind als schraffierte Flächen angegeben.

